

Ontwikkeling van een hoge precisie GC-MS voor emissie monitoring van PFK's en HFK's

A.T. Vermeulen

F.P. Bakker

B .F. van Egmond

W.C.M. van den Bulk

Verantwoording

Aan dit project is in het kader van het Besluit milieusubsidies, Subsidieregeling milieugerichte technologie een subsidie verleent uit het programma Reductie Overige Broeikasgassen, dat gefinancierd wordt door het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. SenterNovem beheert deze regeling. Het SenterNovem projectnummer is 0377-05-03-01-003. Het ECN projectnummer is 7.0103.

Abstract

A feasibility study on the development of a high precision GC-MS system was performed. Aim of the use of the monitoring system is the monitoring of emissions of Halocarbon greenhouse gases. The goal was obtaining performance characteristics that were demanded by the chosen emission monitoring strategy.

The feasibility study pointed out that the chosen strategy delivered a good system for the emission monitoring of these greenhouse gases. As a result of the implementation of this proposed system more information on suspect Halocarbon sources would be possible. Thereby more information about the long term concentration changes of the individual CFK HFK compounds could be obtained.

Trefwoorden

Broeikaseffect, Chemische Analyse, Gehalogeneerde koolwaterstoffen, Massaspectrometer, koude trap, koelmiddelen, Klimaatverandering, Atmosferische monitoring

Inhoud

Lijst van tabellen	5
Lijst van figuren	5
Samenvatting	7
1. Inhoudelijk eindrapport	9
1.1 Aanleiding tot en probleemstelling van het project	9
1.2 Cabauw meetstation gegevens:	12
1.3 Doelstelling van het project	12
1.4 Samenwerking met partners en derden	15
1.5 Overzicht van indeling rapport.	15
2. Beschrijving van de onderzochte meetmethode.	16
2.1 Fasering van het project	16
2.2 Beschrijving werkwijze	16
2.2.1 Fase 1: Bezoeken aan instituten, opzet haalbaarheidsstudie, assemblage, nul-metingen uitvoeren.	16
2.2.2 Fase 2: Criteria nader vaststellen, aanpassingen aan het systeem maken, tests uitvoeren en onderzoek naar gevoeligheid uitvoeren. Oorzaken van evt. beperkingen van het systeem opsporen.	16
2.2.3 Fase 3: Onderzoeken op welke wijzen de doelstellingen op gebied van nauwkeurigheid, snelheid en gevoeligheid behaald kunnen worden	17
2.3 Uitgevoerde werkzaamheden	17
2.3.1 Bezoeken aan instituten, opzet haalbaarheidsstudie, assemblage, nul-metingen uitvoeren.	17
2.3.2 Criteria nader vaststellen, aanpassingen aan het systeem maken, tests uitvoeren en onderzoek naar gevoeligheid uitvoeren. Oorzaken van evt. beperkingen van het systeem opsporen.	17
2.3.3 Onderzoeken op welke wijzen de doelstellingen op gebied van nauwkeurigheid, snelheid en gevoeligheid behaald kunnen worden	17
3. Beschrijving van de resultaten van het project	19
3.1 Resultaten eerste metingen met het commerciële systeem	19
3.2 Bezoeken aan instituten, opzet haalbaarheidsstudie, assemblage, nul-metingen uitvoeren.	19
3.3 Criteria nader vaststellen, aanpassingen aan het systeem maken, tests uitvoeren en onderzoek naar gevoeligheid uitvoeren. Oorzaken van evt. beperkingen van het systeem opsporen.	20
3.4 Onderzoeken op welke wijzen de doelstellingen op gebied van nauwkeurigheid, snelheid en gevoeligheid behaald kunnen worden	20
3.5 Beschrijving van de milieuaspecten	22
3.6 Beschrijving van de economische aspecten	22
3.7 Beschrijving van de toepasbaarheid in eigen bedrijf	22
3.8 Beschrijving van overige niet-technische aandachtspunten	22
3.9 Beschrijving van de opvolging van het project: vervolgacties op de projectresultaten.	23
4. Samenvatting en conclusies	24
Referenties	26

Bijlage A	De eerste resultaten met het commerciële systeem	27
Bijlage B	Bepaling reproduceerbaarheid met commercieel systeem	33
Bijlage C	Verslag van het bezoek aan Bristol	36
Bijlage D	Test prototype monsternamen systeem	39
Bijlage E	Foto's en figuren van de testopstelling	44
Bijlage F	Eindresultaten HCFC GCMS Analyse	47

Lijst van tabellen

Tabel 1.1	<i>Lijst van gedetecteerde verbindingen op station Junkfraujoch (Zwitserland)</i>	13
Tabel 3.1	<i>Precisie voor automatische meervoudige analyse van een gasmengsel met enkel (chloor)fluorkoolwaterstoffen.....</i>	21
Tabel 3.2	<i>Resultaten van de reproduceerbaarheidstesten met het definitieve analyses systeem voor halogeenkoolwaterstoffen voor analyse van omgevingslucht.....</i>	22

Lijst van figuren

Figuur 1.1	<i>Het grootste gat in de ozonlaag ooit waargenomen was in september 2000. Dit is een opname van de TOMS satelliet.....</i>	10
Figuur 1.2	<i>Voorbeeld van de gradiënt metingen van CO₂, CH₄ and ²²²Rn in Cabauw gedurende 6 dagen in juni 2006</i>	11
Figuur 1.3	<i>De Cabauw meetmast, gelegen in een vlak landschap gedomineerd door grassland in het hart van Nederland. De toren van Cabauw wordt beheerd door het KNMI voor waarnemingen in de planetaire grenslaag</i>	12
Figuur 1.4	<i>Tijd serie van metingen van enkele van de relevante broeikasgas verbindingen op station Junkfraujoch van 2000-2002</i>	14
Figuur 1.5	<i>Langdurige meetreeks van vijf intercontinentale stations voor aan het Montreal protocol onderhavige gassen (a=CCl₃F, b= CCL₂F₂, c=CCL₂FCCLF₂, d= CCl₄). Duidelijk is de stabilisatie van de concentraties door de afname van de emissies en voor de stoffen met korte verblijftijden (d=Tetra) zelfs een duidelijke afname. 15</i>	15

Samenvatting

Voor de ontwikkeling van een hoge precisie GC-MS opstelling voor de emissie monitoring van de broeikasgassen PFK's en CFK's is een haalbaarheidsstudie uitgevoerd. Het uitgangspunt was dat de opstelling in staat zou moeten zijn om deze broeikasgasverbindingen te kunnen meten met de voor de gekozen monitoringsstrategie gewenste prestatiekenmerken.

Uit de gegevens van deze haalbaarheidsstudie kan worden opgemaakt dat het mogelijk is gebleken om een meetsysteem te bouwen dat in staat is om de emissies van PFK's en CFK's in Nederland te kunnen meten. Dit systeem kan ook aanduidingen voor mogelijke bronnen identificeren en is tevens in staat om het verloop van concentratie niveaus van individuele PFK en HFK verbindingen op lange termijn te volgen.

De milieuverdienste van de maatregel

Door de toepassing van het ontwikkelde hoge precisie GC-MS meetsysteem in combinatie met de (reeds voor andere componenten toegepaste) meetstrategie op een hoge meetmast wordt het mogelijk om meer inzicht te verkrijgen in het type bronnen van PFK en CFK verbindingen. Door de metingen met een hoge precisie uit te voeren worden ook concentratie veranderingen van de individuele gemeten gassen in een vroeg stadium zichtbaar.

Het herhalingspotentieel

Effecten van genomen maatregelen of onverwachte toename van gebruik van schadelijke PFK CFK verbindingen worden in vergelijking met conventionele technieken veel eerder opgemerkt.

Kosteneffectiviteit

Door optimaal gebruik te maken van de reeds beschikbare kennis op dit gebied, en daarnaast gebruik te maken van de state of the art technologie, kon een meetsysteem worden ontwikkeld dat door maximaal gebruik van standaard hulpmiddelen uiteindelijk resulteert in een meetsysteem dat niet veel meer kost dan een commercieel verkrijgbaar meetsysteem.

1. Inhoudelijk eindrapport

1.1 Aanleiding tot en probleemstelling van het project

De emissies van de zes 'Kyoto' gassen (koolstofdioxide CO₂, methaan CH₄, lachgas N₂O, fluorkoolwaterstoffen HFK's, zwavelhexafluoride SF₆) worden door de landen jaarlijks gerapporteerd volgens de door de UN-FCCC gegeven richtlijnen. In de schattingen van de emissies van de belangrijkste niet-CO₂ broeikasgassen bestaan nog steeds grote onzekerheden. Voor methaan en lachgas wordt de onzekerheid in de totale emissie in Nederland geschat op 30-50% (Olivier et al., 2001).

Wereldwijd zijn de niet-CO₂ broeikasgassen verantwoordelijk voor 36% van het broeikaseffect; voor de Nederlandse emissies bedraagt dit (door de grote mate van gebruik van aardgas, een CO₂-emissie arme brandstof) iets minder, namelijk 25%. Een aanzienlijk deel van de emissiereductie doelstellingen op klimaatgebied is dus te behalen door het reduceren van de emissies van deze gassen. Vaak kunnen reducties van emissies van niet-CO₂ broeikasgassen plaats vinden tegen lagere kosten per vermeden equivalentton CO₂ dan bij het vermijden van CO₂ emissies zelf. Bovendien kunnen de emissiereducties van de niet-CO₂ gassen al op korte termijn effectief worden, hetgeen enige ruimte laat voor meer structurele en onvermijdelijke, maar meer ingrijpende verlagingen van de CO₂ emissies op langere termijn.

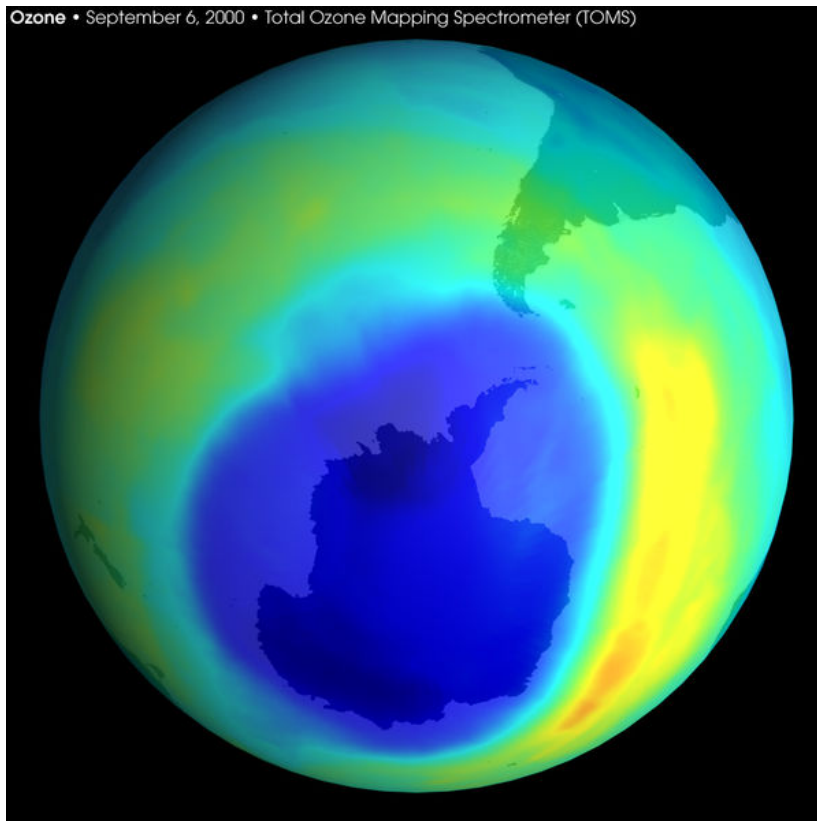
Om de onzekerheid in de emissieschattingen te verlagen en het monitoren van de emissieverlagingen van niet-CO₂ broeikasgassen in de toekomst mogelijk te maken, is een onafhankelijke verificatie van die emissies noodzakelijk.

Verificatie is een methode waarbij buitenluchtmetingen in combinatie met verspreidingsmodellen gebruikt worden om emissies te schatten. Dit is een door UN-FCCC erkende methode om, onafhankelijk van de traditionele methoden zoals gebruikt in de Emissieregistratie, te komen tot emissieschattingen. De nauwkeurigheid van verificatie wordt grotendeels bepaald door het vermogen van de verspreidingsmodellen om de metingen te simuleren (bijv: Vermeulen et al., 2004). In een dichtbevolkt gebied als Nederland is het essentieel dat niet alleen de bijdragen van bronnen in Europa en de rest in de wereld goed beschreven worden, maar dat ook de bijdragen van lokale bronnen goed in kaart gebracht worden.

HFK's zijn gehalogeneerde fluorkoolwaterstoffen. Halogeneren betekent het vervangen van waterstof door bijvoorbeeld chloor, broom of jodium. HFK's komen vrij bij de productie van HCFK's die vooral worden gebruikt in koelinstallaties, schoonmaakmiddelen, airconditioning, brandblusapparaten en bij de productie van schuimplastics.

PFK's zijn perfluorkoolwaterstoffen. Ze bestaan uit een mengsel van tetrafluormethaan (CF₄), hexafluorethaan (C₂F₃F₃). PFK's worden vooral gebruikt in koelinstallaties, schoonmaakmiddelen, airconditioning, brandblusapparaten en bij de productie van schuimplastics.

Gehalogeneerde koolwaterstoffen spelen een rol in diverse milieuproblemen. Zo zijn vooral gechloreerde verbindingen actief bij de aantasting van de ozonlaag. Sinds het Montreal protocol zijn veel van deze verbindingen verboden en wordt het verbruik al enige tijd afgebouwd. Voor gebruik in spuitbussen zijn goede alternatieven gevonden zoals propaan, kooldioxide en lachgas.



Figuur 1.1 *Het grootste gat in de ozonlaag ooit waargenomen was in september 2000. Dit is een opname van de TOMS satelliet (bron:NASA)*

De alternatieven voor de ozonafbrekende verbindingen in bijvoorbeeld koel- en brandblusinstallaties zijn noodgedwongen minder reactief en vluchtig en juist daarom vaak ook weer schadelijk omdat het sterke broeikasgassen zijn met een lange verblijftijd in de atmosfeer. Naar verwachting vormt deze groep van gassen in 2100 een aanzienlijk aandeel van het totale antropogene broeikaseffect (36%) dat niet aan CO₂ te wijten is.

Veel van de gehalogeneerde en gechloreerde koolwaterstoffen uit deze groep vallen dan ook onder het Kyoto protocol. De industrie verzint echter regelmatig nieuwe verbindingen voor oude of nieuwe toepassingen en naar verluidt worden de regels hier en daar ook systematisch ontrokken, bijvoorbeeld door export van stoffen onder een andere naam vanuit landen met een ontheffing van een overigens verboden stof.

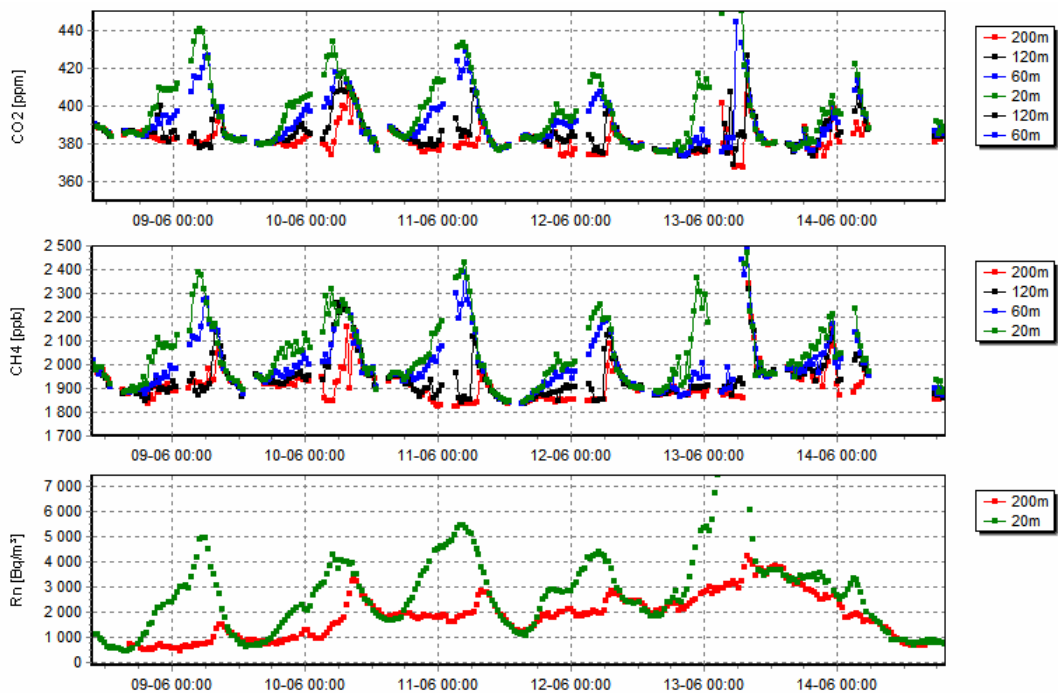
Hoewel de concentraties van HFK's en PFK's in de lucht erg laag zijn, is hun relatieve bijdrage aan het broeikaseffect veel groter, omdat ze het licht van de zon effectiever in warmtestraling omzetten en omdat hun levensduur zeer lang is. Daar de concentraties van deze stoffen zo laag zijn, is geavanceerde meetapparatuur nodig om ze met voldoende precisie te kunnen meten.

Al sinds 1992 voert ECN in nationaal en internationaal verband concentratiemetingen uit op de meetoren van KNMI te Cabauw, in het centrum van Nederland. Sinds 2004 is deze opstelling uitgebreid van alleen CO₂ en CH₄ naar nog hogere precisie metingen en tevens bepaling van de concentraties van N₂O, CO, ²²²Rn en SF₆. Deze opstelling wordt gebruikt in de Europese projecten CarboEurope IP, CHIOTTO, GEOMON IP en IMECC. Binnenkort zullen aan de metingen ook waterstofgas concentratiebepalingen toegevoegd worden.

Het is de bedoeling om in Cabauw ook de metingen toe te voegen van de fluorkoolwaterstoffen. Van alle stoffen worden de concentraties bepaald op vier aanzuighoogtes, 20, 60, 120 en 200 meter boven het oppervlak. Ieder half uur vindt een complete meetcyclus plaats.

Iedere meethoogte geeft in de concentratiemetingen informatie over een verschillend bronnengebied. De combinatie van de informatie van de verschillende hoogten maakt het in principe mogelijk om informatie over brongebieden uit modelberekeningen te extraheren met een zeker oplossend vermogen in ruimte en tijd.

In Figuur 1.2 is te zien hoe voor de broeikasgassen gemeten in Cabauw de concentraties op de verschillende meethoogten verlopen over korte tijd. Deze grote gradiënten bevatten de informatie over de bronsterkten in het aanstroomgebied (footprint) van de meetmast. Deze footprint is tevens een functie van de tijd, aangezien deze bepaald wordt door de meteorologische omstandigheden. Om de informatie in de concentratiereksen kwantitatief te kunnen gebruiken is dus een atmosferisch transportmodel benodigd. ECN en de andere binnen bijvoorbeeld CarboEurope en NitroEurope samenwerkende instituten werken al enige tijd aan de implementatie en verbetering van deze transportmodellen en de benodigde zogenaamde inversietechnieken (Vermeulen et al, 2006; Grealley et al, 2007).

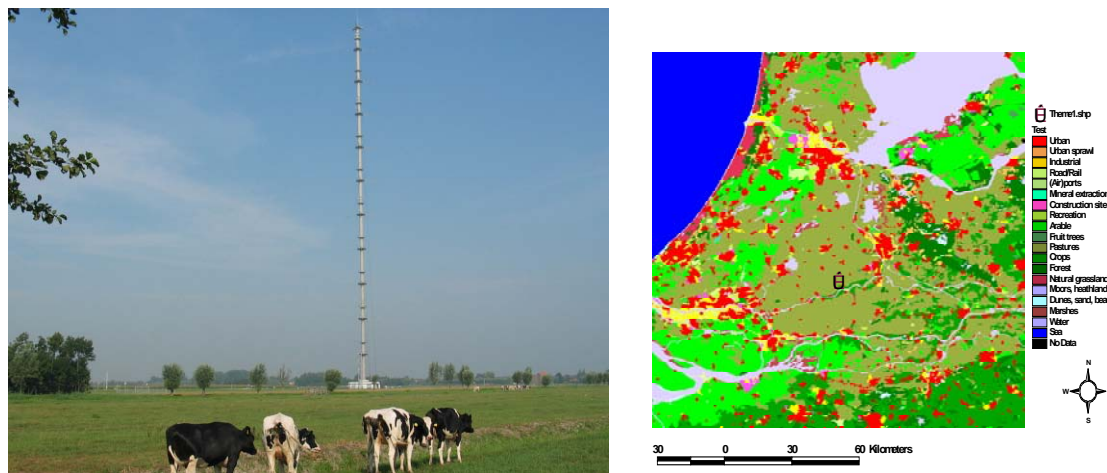


Figuur 1.2 Voorbeeld van de gradiënt metingen van CO_2 , CH_4 and ^{222}Rn in Cabauw gedurende 6 dagen in juni 2006

Voor deze (gradiënt) concentratiemetingen is een zeer hoge precisie vereist omdat de concentratieverschillen tussen verschillende hoogten klein zijn. Uit de gradiënt worden in combinatie met inverse modellen de emissiebronnen in Nederland bepaald. De meetnauwkeurigheid van de huidige broeikasgas metingen in Cabauw is 0.01%, 0.1%, 1% en 1% voor respectievelijk CO_2 , CH_4 , N_2O en SF_6 . Meting van HFK's en PFK's op dezelfde manier zou een zeer grote bijdrage leveren aan het inzicht waar en hoeveel van deze stoffen geëmitteerd worden en tevens kunnen dan de effecten van maatregelen tegen emissies op termijn gevolgd worden.

1.2 Cabauw meetstation gegevens:

Station code:	CBW
Locatie:	Lopik, The Netherlands
Coördinaten:	Lengtegraad: 51°58'N Breedtegraad: 4°55'E
	Hoogte: -2 NAP
Toren hoogte:	213 m
Meet hoogten:	200, 120, 60, 20 meter



Figuur 1.3 *De Cabauw meetmast, gelegen in een vlak landschap gedomineerd door grassland in het hart van Nederland. De toren van Cabauw wordt beheerd door het KNMI voor waarnemingen in de planetaire grenslaag*

De beschouwde componenten komen namelijk verspreid over Nederland in de lucht terecht met als bronnen autobanden, airco's, piepschuim, koelkasten en sterkstroom installaties. Met behulp van de te meten concentraties en mogelijk verticale gradiënten kan een emissie profiel van Nederland bepaald worden.

Om (gradiënt)metingen voor HFK's en PFK's te kunnen realiseren is een systeem nodig, dat met een cyclustijd van 6 minuten een reproduceerbaarheid van idealiter 0.2% haalt op ppt niveau. In het rapport "Inventarisatie van mogelijkheden voor de meting van veranderingen in luchtconcentraties van fluorverbindingen" (Galjee en Groot 2003) is een inventarisatie gemaakt van mogelijke detectie methoden, waarmee achtergrond concentraties van fluorverbindingen als HFK's en PFK's gemeten kunnen worden.

Het in dit rapport beschreven project moet uitsluitsel geven of een Gas Chromatograaf in combinatie met een Massa Spectrometer detector hiervoor gebruikt kan worden.

1.3 Doelstelling van het project

De centrale doelstelling van het project is het uitvoeren van een haalbaarheidsonderzoek naar de mogelijkheid om een gaschromatograaf (GC) met een massa-spectrometer (MS) detector te ontwikkelen die met een cyclustijd van liefst 6 minuten of minder een reproduceerbaarheid van idealiter 0.2% haalt voor HFK en PFK componenten.

De meeste van deze componenten zijn op ppt (parts per trillion) niveau in de buitenlucht aanwezig. Emissies van een gas zijn te berekenen uit de concentraties waarmee ze in de lucht

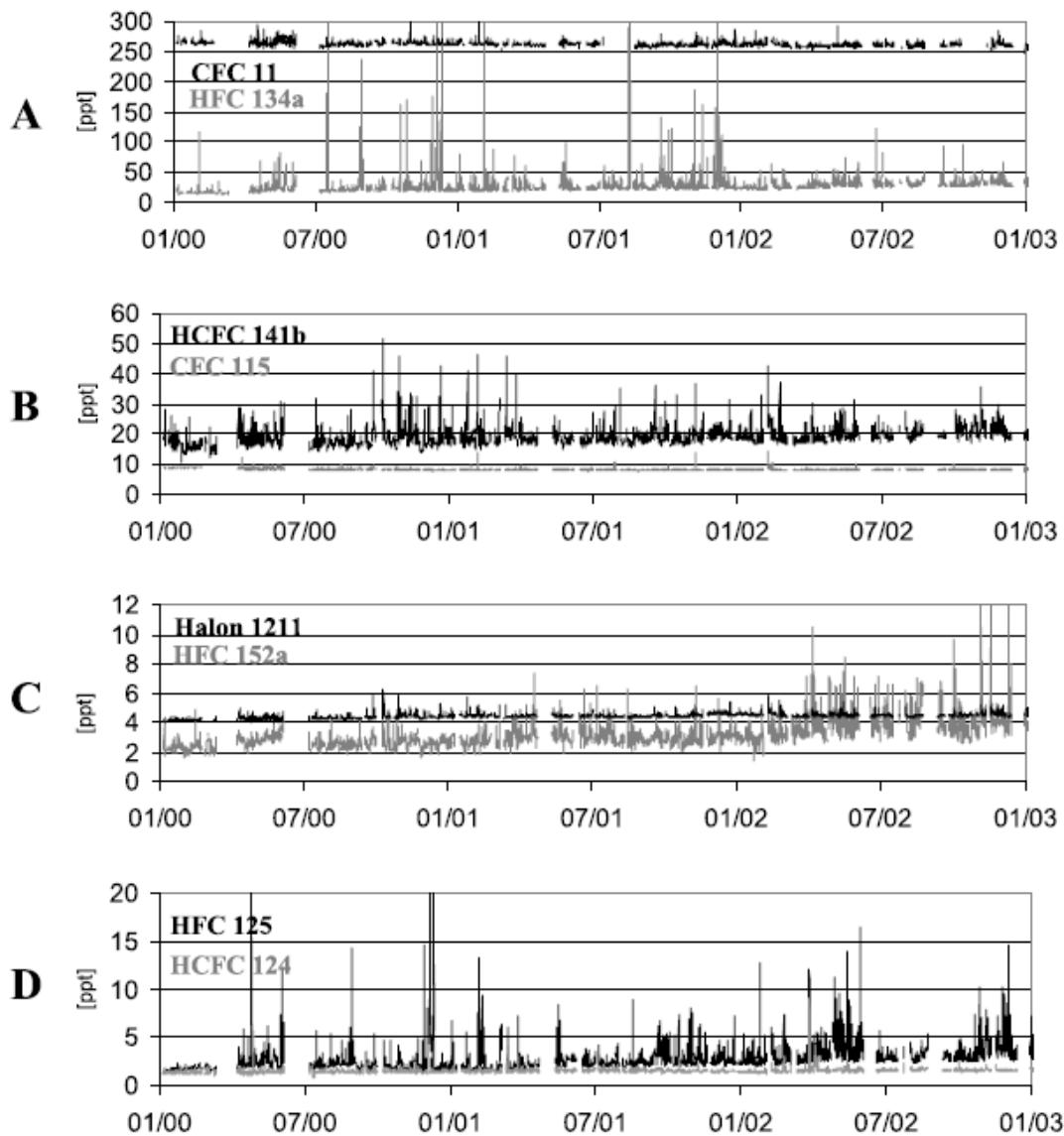
voorkomen, maar niet onder alle weersomstandigheden. Met verticale gradiënt metingen zijn de emissies onder meer verschillende weersomstandigheden te bepalen. Gradiënt metingen worden voor verschillende broeikasgassen toegepast. Voor gradiënt metingen wordt met een meettoeren op verschillende hoogten de concentratie met een hoge nauwkeurigheid bepaald. De hoge nauwkeurigheid is vereist omdat de concentratieverschillen op verschillende hoogten klein zijn. Uit de gradiënt worden in combinatie met inverse modellen de positie en sterkte van emissiebronnen in Nederland bepaald. Meting van HFK's en PFK's op dezelfde manier zou een grote bijdrage leveren aan het inzicht op welke plaats deze stoffen worden geëmitteerd en kunnen de effecten van maatregelen tegen emissies gevolgd worden. Het te ontwikkelen systeem heeft dan ook een extreem hoge gevoeligheid nodig.

Tabel 1.1 *Lijst van gedetecteerde verbindingen op station Junkfraujoch (Zwitserland)*

Name	Chemical Formula
<i>Montreal Protocol Regulated Halocarbons</i>	
Chlorofluorocarbons (CFCs)	
CFC 11	CCl ₃ F
CFC 12	CCl ₂ F ₂
CFC 113	C ₂ Cl ₃ F ₃
CFC 114	C ₂ Cl ₂ F ₄
CFC 115	C ₂ ClF ₅
Hydrochlorofluorocarbons (HCFCs)	
HCFC 22	CHClF ₂
HCFC 142b	C ₂ H ₃ ClF ₂
HCFC 141b	C ₂ H ₃ Cl ₂ F
HCFC 124	C ₂ HClF ₄
Halons and others	
halon 1211	CBrClF ₂
halon 1301	CBrF ₃
tetrachloromethane	CCl ₄
methyl chloroform	C ₂ H ₃ Cl ₃
methyl bromide	CH ₃ Br
<i>Kyoto Protocol Regulated Halocarbons</i>	
Hydrofluorocarbons (HFCs)	
HFC 125	C ₂ HF ₅
HFC 134a	C ₂ H ₂ F ₄
HFC 152a	C ₂ H ₄ F ₂
<i>Non-Regulated Halocarbons and Hydrocarbons</i>	
halogenated solvents and naturally occurring compounds	
methyl chloride	CH ₃ Cl
methyl iodide	CH ₃ I
dichloromethane	CH ₂ Cl ₂
chloroform	CHCl ₃
trichloroethene	C ₂ HCl ₃
tetrachloroethene	C ₂ Cl ₄
non-halogenated hydrocarbons	
n-butane	C ₄ H ₁₀
isobutane	C ₄ H ₁₀
n-pentane	C ₅ H ₁₂
isopentane	C ₅ H ₁₂
hexane	C ₆ H ₁₄
benzene	C ₆ H ₆
toluene	C ₇ H ₈

Bron: Reimann et al, 2004.

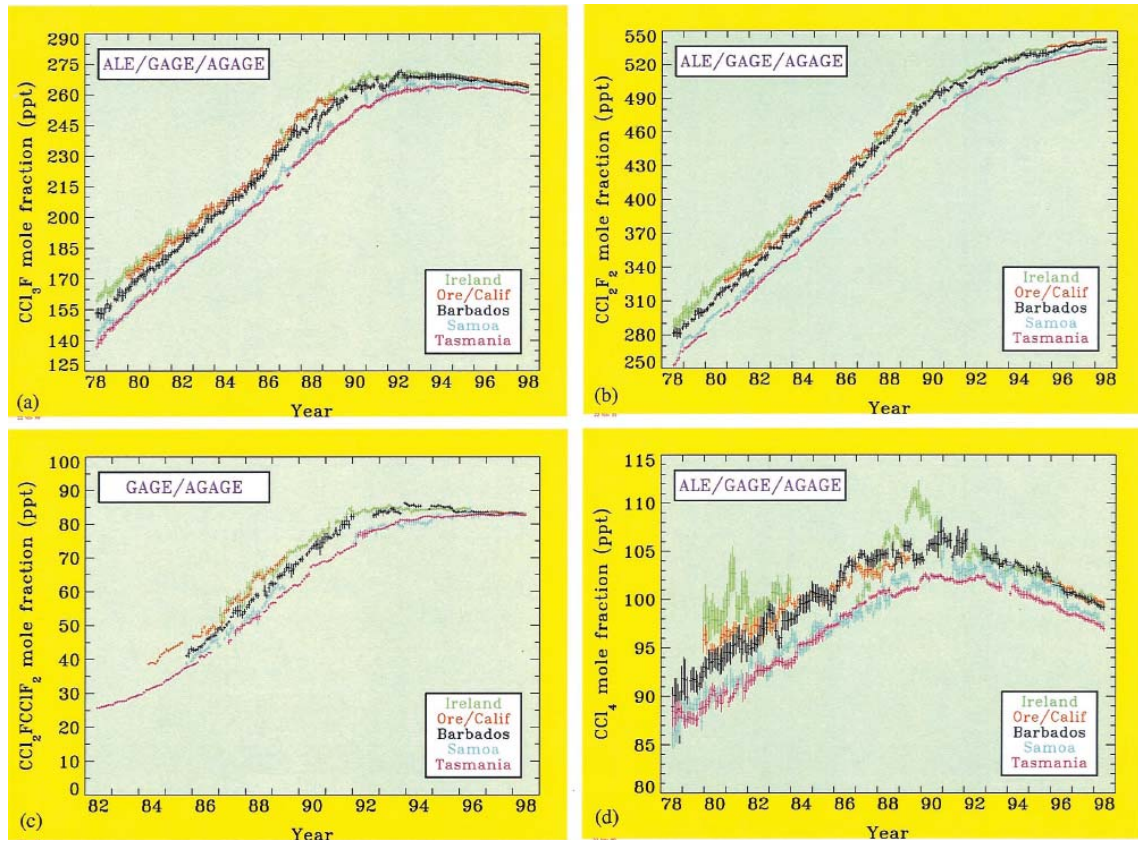
Voor de te meten gassen is in eerste instantie uitgegaan van de in het ALE/GAGE/AGAGE netwerk gedetecteerde verbindingen. Een aantal van deze verbindingen is relevant voor de aantasting van de Ozon laag en de emissies daarvan worden gecontroleerd in het kader van het Montreal protocol. Een groot gedeelte is ook of alleen relevant als broeikasgas, maar slechts enkele daarvan vallen onder het Kyoto protocol en de eventuele opvolger daarvan. Een aantal verbindingen is (nog) niet gereguleerd. In Tabel 1.1 is weergegeven welke verbindingen momenteel op het station Junkfraujoch gemeten worden op 3000 boven zeeniveau in de Zwitserse Alpen, met een systeem vergelijkbaar met het door ons te bouwen systeem, het ADS-GCMS.



Figuur 1.4 *Tijd serie van metingen van enkele van de relevante broeikasgas verbindingen op station Junkfraujoch van 2000-2002*
(Bron: Reimann et al, 2004)

Door het opnemen van langdurige tijdreeksen van de concentraties van de te bestuderen is inmiddels vastgelegd hoe effectief de emissiereducties voor aan het Montreal protocol onderhevige stoffen is geweest. In Figuur 1.5 is duidelijk te zien hoe voor vier van die stoffen de concentratie gestabiliseerd is door het vrijwel stoppen van de emissies na totstandkoming van het Montreal protocol. De stoffen die vrij snel uit de atmosfeer verdwijnen laten zelfs een afname van de concentraties zien. De meeste Kyoto relevante gassen hebben echter een relatief

grote verblijftijd in de atmosfeer en zullen dus nog lang de stralingsbalans van de aarde blijven verstoren. Dit is des te meer reden om de concentraties van deze stoffen daarom niet te ver te laten oplopen.



Figuur 1.5 Langdurige meetreeks van vijf intercontinentale stations voor aan het Montreal protocol onderhavige gassen (a= CCl_3F , b= CCL_2F_2 , c= CCl_2FCClF_2 , d= CCl_4). Duidelijk is de stabilisatie van de concentraties door de afname van de emissies en voor de stoffen met korte verblijftijden (d=Tetra) zelfs een duidelijke afname. (bron: Prinn et al., 2000)

1.4 Samenwerking met partners en derden

Voor dit project is samenwerking gezocht met diverse partners in het buitenland met een expertise op het gebied van hoge precisie metingen van broeikasgassen en gehalogeneerde koolwaterstoffen in buitenlucht. Zo is gebruik gemaakt van adviezen van EMPA in Zwitserland en van de Universiteit van Bristol in Engeland.

1.5 Overzicht van indeling rapport.

Na het overzicht van de onderzoeksvraag en de aanpak in hoofdstuk 1 zal in hoofdstuk 2 de meetmethode opzet in meer detail besproken worden en wordt besproken welke werkzaamheden zijn uitgevoerd. Vervolgens komen in hoofdstuk 3 de resultaten van het onderzoek aan de orde. Hoofdstuk 4 ten slotte bevat een uitgebreide samenvatting van het gehele rapport. De technische details van de opzet en resultaten worden toegelicht in een reeks bijlagen.

2. Beschrijving van de onderzochte meetmethode.

In dit project wordt een haalbaarheidsonderzoek uitgevoerd naar de mogelijkheid om een meetmethode te ontwikkelen, gebaseerd op een meetsysteem bestaande uit een gaschromatograaf (GC) met een Massa Spectrometer (MS) detector. Het oorspronkelijke idee van de metingen was om een systeem te maken dat in staat is om, met een cyclustijd van 6 minuten en een reproduceerbaarheid van idealiter 0.2%, HFK en PFK componenten te meten.

De meeste van deze componenten zijn op ultraspooren niveau (ppb tot ppt (=parts per billion resp. trillion) niveau in de buitenlucht aanwezig. Met de ontwikkeling van zo'n meetsysteem wordt de mogelijkheid geschapen om meer inzicht te krijgen in de locatie van de bronnen van deze verbindingen. Daarnaast wordt het beter mogelijk om veranderingen van concentraties van HFK's en PFK's in de loop van de tijd te volgen, zodat effecten van maatregelen eerder kunnen worden geverifieerd.

2.1 Fasering van het project

1. Bezoeken aan instituten, opzet haalbaarheidsstudie, assemblage, nul-metingen uitvoeren.
2. Criteria nader vaststellen, aanpassingen aan het systeem maken, tests uitvoeren en onderzoek naar gevoeligheid uitvoeren. Oorzaken van evt. beperkingen van het systeem opsporen.
3. Onderzoeken op welke wijzen de doelstellingen op gebied van nauwkeurigheid, snelheid en gevoeligheid behaald kunnen worden

2.2 Beschrijving werkwijze

2.2.1 Fase 1: Bezoeken aan instituten, opzet haalbaarheidsstudie, assemblage, nul-metingen uitvoeren.

Voor het bezoek aan instituten werd gekozen voor een bezoek aan het meest gerenommeerde instituut op dit gebied, de universiteit van Bristol. Om direct maximale gegevensuitwisseling op het gewenste niveau te kunnen realiseren werd het bezoek uitgevoerd door de meest betrokken specialisten bij ECN.

Met de verkregen gegevens kon een goede opzet voor de haalbaarheidsstudie worden gemaakt. Voldoende gegevens waren beschikbaar om de assemblage van het prototype samplings systeem te kunnen inzetten.

2.2.2 Fase 2: Criteria nader vaststellen, aanpassingen aan het systeem maken, tests uitvoeren en onderzoek naar gevoeligheid uitvoeren. Oorzaken van evt. beperkingen van het systeem opsporen.

De gegevens verkregen uit de nulmetingen gaven duidelijk aan waar aanpassingen nodig waren. De oorzaken van de beperkingen van het systeem konden worden geïdentificeerd en opgelost.

2.2.3 Fase 3: Onderzoeken op welke wijzen de doelstellingen op gebied van nauwkeurigheid, snelheid en gevoeligheid behaald kunnen worden

Aan de hand van de metingen die waren uitgevoerd na implementatie van de bevindingen na de nulmetingen kon duidelijk worden vastgesteld hoe de doelstelling op het gebied van nauwkeurigheid, snelheid en gevoeligheid behaald zouden kunnen worden.

2.3 Uitgevoerde werkzaamheden

2.3.1 Bezoeken aan instituten, opzet haalbaarheidsstudie, assemblage, nulmetingen uitvoeren.

Besloten is om een bezoek te brengen aan het instituut dat het meest toonaangevend is op het gebied van soortgelijke metingen, te weten de specialisten van de University of Bristol, School of Chemistry. Het bezoek aan de specialisten in Bristol leverde ruim voldoende aanknopingspunten om de werkzaamheden te kunnen voortzetten.

Met de aldus verkregen aanvullende informatie kon een goede opzet voor een haalbaarheidsstudie worden gemaakt. Aan de hand van de verkregen gegevens kon de assemblage van de kritische componenten worden ingezet. Vervolgens konden de nulmetingen worden uitgevoerd.

2.3.2 Criteria nader vaststellen, aanpassingen aan het systeem maken, tests uitvoeren en onderzoek naar gevoeligheid uitvoeren. Oorzaken van evt. beperkingen van het systeem opsporen.

Met de informatie verkregen uit de eerste verkennende metingen, de opgedane kennis bij het bezoek aan de specialisten in Bristol en consultatie van specialisten konden de criteria voor en 2^o concept meetsysteem worden bij- en vastgesteld. Na de assemblage van het concept systeem werden metingen uitgevoerd, waarbij om logistieke redenen gebruik werd gemaakt van een ouder GC-MS systeem.

Hoewel dat GC-MS systeem technisch niet de specificaties van de huidige systemen behaalt is toch voor dat systeem gekozen omdat die zeer geschikt is voor testdoeleinden en we uitgebreide ervaring hebben met het data-acquisitie systeem. Met de eerder opgedane ervaring met het voor de opstelling aangeschafte nieuwe GC-MS moet een inschatting van de uiteindelijke prestatie kenmerken goed uitvoerbaar zijn.

2.3.3 Onderzoeken op welke wijzen de doelstellingen op gebied van nauwkeurigheid, snelheid en gevoeligheid behaald kunnen worden

Uit de testen met het prototype monstername systeem gekoppeld aan de ECN GC-MS kon worden opgemaakt dat op zich de gewenste gevoeligheid van ppt-niveaus tot sub-ppt met deze configuratie kan worden behaald.

Door gebruik te maken van de moderne GC-MS die voor dit doel is aangeschaft moet het ook mogelijk zijn om de een goede reproduceerbaarheid en precisie te kunnen bereiken.

Uit de gesprekken met de specialisten met jarenlange ervaring in het meten op diverse plekken op aarde in het globale ALE/GAGE/AGAGE netwerk en de literatuur werd duidelijk dat de oorspronkelijke doelstellingen voor de meetfrequentie en precisie niet gehaald kunnen worden voor een automatisch meetsysteem en de huidige atmosferische concentraties.

Een realistische meetfrequentie is 1 meting per uur, dit om voldoende tijd te hebben om voldoende lucht voor te concentreren op de koude trap en om vervolgens via een

temperatuurgradiënt de GC kolom te kunnen uistoken en zodoende alle interessante gassen met de sterk uiteenlopende retentietijden te kunnen identificeren. Om tot een precisie van 1% of beter te komen is dan tevens noodzakelijk om na ieder buitenluchtmonster een referentiestandaard te meten, zodat de maximale meetfrequentie op 1 monster per 2 uur komt. Ook leert de jarenlange ervaring van de ALE/GAGE/AGAGE metingen dat voor verbindingen met de extreem lage concentraties van enkele ppt's slechts een precisie van 1-10% voor de individuele metingen haalbaar is (Simmonds et al, 1995).

3. Beschrijving van de resultaten van het project

Beschrijving van de resultaten van de uitgevoerde werkzaamheden per fase of onderdeel.

3.1 Resultaten eerste metingen met het commerciële systeem

In september 2005 werd het commerciële systeem afgeleverd, en na installatie en afname konden de verkennende metingen worden uitgevoerd. In bijlage A staat in detail beschreven wat de bevindingen waren. Met hogere concentraties werden al snel bevredigende waarden voor reproduceerbaarheid en precisie gemeten (zie bijlage B). De keuze voor het type GC-MS systeem in combinatie met de hoge precisie massflow controller bleken wat het onderdeel precisie en reproduceerbaarheid betreft aan onze eisen te voldoen.

Op het gebied van gevoeligheid en scheidend vermogen werden onze eisen nog niet gehaald. Ook bleek dat de Peltier koeler onvoldoende koelcapaciteit te kunnen leveren. Hoewel dus niet aan al onze eisen kon worden voldaan waren een aantal kritische punten afdoende opgelost, een goede basis dus voor vervolgonderzoek.

3.2 Bezoeken aan instituten, opzet haalbaarheidsstudie, assemblage, nul-metingen uitvoeren.

Besloten was om een bezoek te brengen aan het instituut dat het meest toonaangevend is op het gebied van soortgelijke metingen, te weten de specialisten van de University of Bristol, School of Chemistry. De ECN gasanalyse specialisten Ben van Egmond en Pim van den Bulk waren op 18 en 19 januari 2006 te gast in Bristol. Uit het reisverslag (bijlage C) kan men opmaken dat dit een bijzonder nuttig bezoek is geweest. De Britse specialisten hadden zeer veel ervaring, hun meetsysteem functioneert al geruime tijd bevredigend en technisch gesproken ligt hun benadering erg dicht bij onze opvattingen.

Dankzij de zeer openhartige houding van de gastheren kon optimale gegevensuitwisseling plaatsvinden en hadden we al snel ruim voldoende gegevens en hulpmiddelen om ons 2^e concept meetsysteem te ontwerpen, gebaseerd op het commerciële uitgangssysteem aangevuld met de zeer waardevolle informatie uit Bristol.

Bij het opstellen van de specificaties voor het 2^e concept werd ook uitgebreid gecommuniceerd met de leverancier van het eerste prototype, en konden goede afspraken worden gemaakt voor het vervolg traject..

Bij de assemblage van de diverse onderdelen van het concept bemonsterings systeem werd dankbaar gebruik gemaakt van de aangeleverde uitgangspunten, en daar waar we nog mogelijkheden tot verbetering zagen zijn die toegepast.

- De houder voor het buisje met het adsorbens voor HFK PKS's (de trap houder) werd bij de ECN werkplaats gemaakt op een CNC freesbank. Het uitgangsmateriaal was aluminium, nadat de ruimte voor de trap (het buisje) was uitgefreesd werd het gehele object geanodiseerd, waardoor de trap elektrisch werd gescheiden van de aluminium houder.
- Bij een van de voortgangsbesprekingen kwam ter sprake dat het keramisch materiaal aluminium nitride bijzonder geschikt zou zijn om te dienen als houder voor de trap waarop we de te analyseren verbindingen willen verzamelen. De houder moet zelf elektrisch isoleren omdat het r.v.s. buisje met daarin het adsorbens voor CFK's HFK's wordt verhit door er direct een flinke elektrische stroom door te voeren. In een niet geïsoleerde behuizing zou kortsluiting optreden. Daarnaast is een hoge warmte geleidbaarheid gewenst omdat zo

het koelend vermogen van de Peltierkoeler optimaal kan worden benut. AlN (Aluminium nitride) is een veelbelovend keramisch product dat elektrisch niet geleidend is (isolator) en wel een hoge warmte geleidbaarheid bezit. Het bedrijf Ceradyne leek in staat te zijn om de gewenste houders op maat in AlN te kunnen fabriceren, maar toen bleek dat we maar belangstelling hadden in een (1) exemplaar vielen de contacten stil.

- Veel aandacht is besteed aan een reproduceerbaar en snel opwarmingssysteem. Een commerciële optie bleek haalbaar en dankzij de on-board logica in de commerciële temperatuur regelaar konden de gewenste prestatiekenmerken worden bereikt. Door de ECN electronica specialisten werd een commercieel verkrijgbare temperatuur controller geselecteerd. Ook werd een optimale wijze van vermogenstoevoer geselecteerd. Door gebruik te maken van de leermodus van de regelaar konden voor deze specifieke opstelling optimale regelparameters worden gevonden (parameters voor de zogenaamde PID regelcyclus). Wel heeft deze benadering de consequentie dat voor elke nieuw te plaatsen trap of andere aanpassingen aan het monstername systeem weer de leercyclus moet worden doorlopen om zodoende weer optimale stuurparameters te verkrijgen.

3.3 Criteria nader vaststellen, aanpassingen aan het systeem maken, tests uitvoeren en onderzoek naar gevoeligheid uitvoeren. Oorzaken van evt. beperkingen van het systeem opsporen.

Uit de nulmetingen bleek dat een aantal criteria nog nader moesten worden vastgesteld. Met name het sampling systeem bleek sterk voor verbetering vatbaar. Als koelsysteem kon het systeem wat ook in Bristol werd gebruikt goed als uitgangspunt worden genomen. Ook het ontwerp van het trapje (het buisje gevuld met voor HFK-PFK geschikte adsorbens) diende als uitgangspunt voor het ECN ontwerp. Met deze twee aanpassingen zouden we staat moeten zijn om minstens dezelfde gevoeligheid te behalen als onze Britse collega's, een gevoeligheid die toereikend is voor onze doelstelling.

Om de door ons gewenste precisie te kunnen behalen zou het opwarmen van de trap op een meer reproduceerbare wijze moeten worden uitgevoerd. Om dit onderdeel goed uit te voeren is deze vraag neergelegd bij de ECN aanwezige terzake deskundige specialisten. Uiteindelijk bleek een commercieel verkrijgbare temperatuur controller aan de gevraagde specificaties te kunnen voldoen. Met de in de temperatuur controller ingebouwde leermodus voor optimale PID instellingen in combinatie met een op pulslengte aangestuurde vermogens sturing bleek in zeer korte tijd een goed reproduceerbare opwarmingscyclus te kunnen worden gerealiseerd.

Uiteindelijk werd het monstername systeem gekoppeld aan de bij ECN beschikbare GC-MS en werden ijkgas mengsels met reële concentraties geanalyseerd. Bij het assembleren van de verschillende componenten werd duidelijk dat de Peltierkoeler nog onvoldoende capaciteit had om de gewenste lage temperatuur te behalen. Met een overbemeten koelvermogen zou een reproduceerbare koeling kunnen worden gerealiseerd, nu moest maximaal worden gekoeld waardoor temperatuur wisselingen op het lab de reproduceerbaarheid van de ingestelde temperatuur kon beïnvloeden.

3.4 Onderzoeken op welke wijzen de doelstellingen op gebied van nauwkeurigheid, snelheid en gevoeligheid behaald kunnen worden

Uit de gesprekken met de specialisten met jarenlange ervaring in het meten op diverse plekken op aarde in het globale ALE/GAGE/AGAGE netwerk en de literatuur werd duidelijk dat de oorspronkelijke doelstellingen voor de meetfrequentie en precisie niet gehaald kunnen worden voor een automatisch meetstelsel en de huidige atmosferische concentraties.

Een realistische meetfrequentie is 1 meting per uur, dit om voldoende tijd te hebben om voldoende lucht voor te concentreren op de koude trap en om vervolgens via een temperatuur gradiënt de GC kolom te kunnen uitstoken en zodoende alle interessante gassen met de sterk uiteenlopende retentietijden te kunnen identificeren.

Om tot een precisie van 1% of beter te komen is dan tevens noodzakelijk om na ieder buitenluchtmonster een referentiestandaard te meten, zodat de maximale meetfrequentie op 1 monster per 2 uur komt. Ook leert de jarenlange ervaring van de ALE/GAGE/AGAGE metingen dat voor verbindingen met de extreem lage concentraties van enkele ppt's slechts een precisie van 1-10% voor de individuele metingen haalbaar is, zie Tabel 3.1 voor de maximaal haalbare precisie bij hoge concentraties in een geprepareerd gasmengsel. Voor ambient concentraties wordt de situatie minder gunstig.

compd	peak area % RSD	peak area ratio % RSD	compd	peak area % RSD	peak area ratio % RSD
125	1.57	0.92	124	2.14	
143a	1.95	0.45	142b	1.52	1.46
134a	2.77	0.82	123	3.84	1.95
152a	1.33	1.05	11	5.20	3.50
12	1.69	0.80	141b	2.00	0.77
22 ^a	7.62 (5.07 ^a)	7.79 (1.12 ^a)			

^a For HCFC 22, mass spectral quantitation was compromised by an interference ion in this experiment. The % RSDs in parentheses are for a repeat experiment of five replicate automated analyses.

Tabel 3.1 *Precisie voor automatische meervoudige analyse van een gasmengsel met enkel (chloor)fluorkoolwaterstoffen.*
(Bron: Simmonds et al, 1995)

Uiteindelijk is de finale opstelling met verbeterde koude val met een dubbele drietraps peltier koeler, GC met 100 meter capillaire kolom en programmeerbare oven en Massaspectrometer onderworpen aan een duurtest van twee weken met automatische analyse van buitenlucht uit gedurende 'schone' meteorologische condities een opgepompte cylinder. De te behalen precisie is berekend door de standaarddeviatie te bepalen tussen de opeenvolgende analyses voor een periode van ruim twee dagen binnen de testcyclus. Ieder monster is daarbij genormaliseerd naar de gevonden concentratie in een referentiestandaard, in dit geval is dat lucht uit dezelfde cylinder.

De gevonden relatieve standaardafwijkingen geven dan ook de maximaal haalbare precisie van de methode voor buitenluchtmonsters aan. De resultaten worden weergegeven in Tabel 3.2. De concentraties van vier verbindingen was beneden de detectie limiet. Voor verbindingen met relatief hoge concentratie is de behaalde precisie rond de 1 procent. Voor stoffen met zeer lage concentraties is de precisie rond de 10%.

Tabel 3.2 *Resultaten van de reproduceerbaarheidstesten met het definitieve analyses systeem voor halogeenkoolwaterstoffen voor analyse van omgevingslucht.*

	Concentratie in St. AB	Geschatte concentratie in Petten cilinder	RSD n=65 4-mei t/m 7-mei	S/N ratio Petten cilinder	Geschatte LOQ bij S/N=5 en 1 liter sample
	(ppt)	(ppt)	(%)		(ppt)
HFC-23	200	< LOD	-	-	-
HFC-125	190	1.3	4.3	30	0.2
HFC-143-a	180	< LOD	-	-	-
CFC-115	770	7.9	7.7	20	2.0
H1301	250	3.7	7.9	10	1.9
HFC-134a	1080	1.6	13.2	5	1.6
HFC-152a	190	0.1	48.5	3	0.2
HCFC-22	12540	9.6	10.8	15	3.2
CFC-12	49010	806.5	0.6	1000	4.0
HCFC-124	190	0.7	-	-	-
HCFC-142b	1250	< LOD	-	-	-
CH3Cl	49300	90.2	6.4	100	4.5
CFC-114	1490	32.1	0.8	200	0.8
H-1211	340	1.9	5.3	15	0.6
CH3Br	1100	76.9	12.5	10	38.4
HCFC-123	190	< LOD	-	-	-
CFC-11	22950	85.2	0.7	700	0.6
HCFC-141b	1160	1.1	52.6	3	1.8
CH2Cl2	3400	23.0	1.8	50	2.3
CHCl3	1730	15.3	1.9	50	1.5
TCE	190	6.0	2.4	50	0.6
Toluene	onbekend	onbekend	3.4	300	-

Verdere optimalisatie van dit resultaat is nog goed mogelijk door het verhogen van de in de koude val voorgeconcentreerde monstervolume van 1 naar 2 liter.

3.5 Beschrijving van de milieuaspecten

Niet van toepassing op dit project.

3.6 Beschrijving van de economische aspecten

Niet van toepassing op dit project.

3.7 Beschrijving van de toepasbaarheid in eigen bedrijf

De tot nu toe behaalde resultaten zijn een prima uitgangspunt voor de definitieve implementatie van dit systeem bij de meetoren in Cabauw. In de duurtest heeft het systeem gedurende een periode van twee weken onafgebroken automatisch bemonsterd en geanalyseerd.

3.8 Beschrijving van overige niet-technische aandachtspunten

Niet van toepassing op dit project.

3.9 Beschrijving van de opvolging van het project: vervolgacties op de projectresultaten.

In de zomer van 2007 zal het systeem verder worden aangepast aan de specifieke eisen van de toepassing in Cabauw en voorzien worden van de benodigde monsterpomp voor het verkrijgen van de benodigde voordruk en ventielen voor het inschakelen van referentiegassen en calibratiestandaards. Eind van de zomer kan dan naar verwachting het systeem operationeel worden op Cabauw.

4. Samenvatting en conclusies

Voor de ontwikkeling van een hoge precisie GC-MS opstelling voor de emissie monitoring van de broeikasgassen PFK's en CFK's is een haalbaarheidsstudie uitgevoerd. Het uitgangspunt was dat de opstelling in staat zou moeten zijn om deze broeikasgasverbindingen met de voor de gekozen monitoringsstrategie gewenste prestatiekenmerken te kunnen meten.

Uit de gegevens van deze haalbaarheidsstudie kan worden opgemaakt dat het mogelijk is gebleken om een meetsysteem te bouwen dat in staat is om de emissies van PFK's en HFK's in Nederland te kunnen meten. Dit systeem kan ook aanduidingen voor mogelijke bronnen identificeren en is tevens in staat om het verloop van concentratie niveaus van individuele PFK en HFK verbindingen op lange termijn te volgen.

Na consultatie van internationale experts zijn de oorspronkelijke ambities voor het systeem neerwaarts bijgesteld. In de eerste opzet was de bedoeling om een systeem te maken dat binnen de huidige opzet van de verticale gradient metingen te Cabauw, met hoge tijdsresolutie (8 metingen per uur) en precisie (0.1%) alle relevante halogeen koolwaterstoffen zou kunnen bepalen. Tot nu toe worden slechts op enkele plaatsen ter wereld de concentraties van deze gassen op continue basis bepaald. De precisie die men momenteel bereikt is één tot enkele procenten voor de stoffen met de hoogste concentraties bij een tijdsresolutie van maximaal één meting per uur.

De grote hoeveelheid van complexe moleculen die we willen bepalen maakt detectie door een Massaspectrometer noodzakelijk. De lage concentraties (orde grootte ppt ofwel 1 molecuul op 10^{12} luchtmoleculen) maken ondanks de enorm grote gevoeligheid van de detectoren van de huidige massaspectrometers toch pre-concentratie van de monsters met een factor 1000 noodzakelijk. Een systeem van pre-concentratie op een koude trap maakt wel enige monstertijd noodzakelijk, orde grootte van een kwartier. De analyse vervolgens door scheiding van een groot aantal verbindingen op een gaschromatograaf met een lange capillaire kolom vergt een temperatuurprogramma en derhalve een lange duur van de analyse gevolgd door afkoeling, in de orde van grootte van 45 minuten of langer. Concessies in de tijd zijn mogelijk, maar dat zal ten koste gaan van de precisie en het aantal verbindingen dat bepaald kan worden.

Met de huidige systemen lijkt het daarom een goed compromis om uit te gaan van een precisie van enkele procenten en een analysetijd van ongeveer een uur. Het in samenspraak met de leverancier op maat gemaakte commerciële systeem bleek niet aan de vooraf gestelde en tevens ook niet aan de bijgestelde eisen te voldoen. Daarom is een nieuw systeem ontworpen waarbij ECN het pre-concentratie gedeelte zelf gebouwd heeft naar voorbeeld van een systeem van Bristol University. Verder werd het GC systeem door de leverancier aangepast door gebruik van een programmeerbare oven en een meer geschikte en langere capillaire kolom.

Het aangepaste systeem blijkt goed te werken en detecteert alle gewenste verbindingen met een precisie vergelijkbaar of beter dan de internationale standaard, de orde van grootte van de precisie is 1%. Het systeem is nu klaar om toegepast te gaan worden in de meetmast van Cabauw. Enige aanpassingen zijn nog nodig voor de praktische aansluiting op de overige analyse apparatuur, maar de verwachting is dat na deze aanpassingen het systeem einde zomer 2007 in Cabauw operationeel zal worden.

Het huidige systeem kan één complete meting per uur uitvoeren. Voor het behalen van een zo hoog mogelijke precisie moet echter om-en-om een referentiemeting uitgevoerd worden van lucht uit een cylinder met constante concentraties, om voor iedere mogelijke drift in de sensoren of systemen te kunnen corrigeren. Dergelijke drift kan veroorzaakt worden door kleine

luchtdruk-, temperatuurswisselingen of elektronische drift. De maximale meetfrequentie voor buitenlucht metingen is dus één meting per twee uur. Tevens is een dagelijkse twee punts calibratie noodzakelijk.

De precisie van het systeem is ruimschoots voldoende om de toenemende of afnemende concentraties van de HFK's en PFK's in de atmosfeer te kunnen waarnemen, deze bedragen doorgaans enkele of enkele tientallen procenten per jaar. De recente ervaring in Cabauw met het gas SF₆, in concentratie en bronnen vergelijkbaar met HFK's en PFK's, leert dat ook tijdelijke pieken veroorzaakt door lokale oppervlakte- of puntbronnen een signaal geven dat ruim detecteerbaar is en doorgaans enkele uren aanhoudt.

De milieuverdienste van de maatregel

Met de toepassing van het ontwikkelde hoge precisie GC-MS meetsysteem in combinatie met de reeds voor andere componenten toegepaste meetstrategie op een hoge meetmast wordt het mogelijk om meer inzicht te verkrijgen in het type bronnen van PFK en HFK verbindingen. Door de metingen met een hoge precisie uit te voeren worden ook concentratie veranderingen van de individuele gemeten gassen in een vroeg stadium zichtbaar.

Het herhalingspotentieel

Effecten van genomen maatregelen of onverwachte toename van gebruik van schadelijke PFK en HFK verbindingen worden in vergelijking met conventionele technieken veel eerder opgemerkt.

Kosteneffectiviteit

Door optimaal gebruik te maken van de reeds beschikbare kennis op dit gebied, en daarnaast gebruik te maken van de state of the art technologie, kon een meetsysteem worden ontwikkeld dat door maximaal gebruik van standaard hulpmiddelen uiteindelijk resulteert in een meetsysteem dat niet veel meer kost dan een commercieel verkrijgbaar meetsysteem.

Referenties

- Galjee, F.B.W.M., T.T. Groot (2003): *Inventarisatie van mogelijkheden voor de meting van veranderingen in luchtconcentraties van fluorverbindingen*. Petten, ECN, rapport ECN-C--03-062.
- Greally, B.R., A.J. Manning, S. Reimann et al. (2007): *Observations of 1,1-difluoroethane (HFC-152a) at AGAGE and SOGE monitoring stations 1994-2004 and derived global and regional emission estimates*. JGR Atm, 112, F06308. doi:10.1029/2006JD007527.
- Prinn, R.G., R.F. Weiss, P.J. Fraser et al. (2000): *A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE*. JGR Atmosphere, 104, D14, 17751-17792.
- Reimann, S., D. Schaub, K. Stemmler et al. (2004): *Halogenated greenhouse gases at the Swiss High Alpine Site of Jungfraujoch (3580 m asl): Continuous measurements and their use for regional European source allocation*. JGR Atm, 109, D05307, doi:10.1029/2003JD003923.
- Simmons, P.G., S. O'Doherty, G. Nickless et al. (1995): *Automated Gas Chromatograph/Mass Spectrometer for routine atmospheric field measurements of the CFC replacement compounds, the hydrofluorocarbons and hydrochlorofluorocarbons*. Anal. Chem, 67, 717-723.
- Vermeulen, A.T., A. Hensen, A.C.B. den Ouden, G. Pieterse (2004): *Methode ontwikkeling voor verbetering van de verificatie van niet-CO2 broeikasgasemissies*. Petten, ECN, rapport ECN-C--04-027
- Vermeulen, A.T., G. Pieterse, A. Hensen, W.C.M. van den Bulk, J.W. Erisman (2006): *COMET: a Lagrangian transport model for greenhouse gas emission estimation – forward model technique and performance for methane*. Atmos. Chem. Phys. Discuss., 6, 8727–8779, 2006.

Bijlage A De eerste resultaten met het commerciële systeem

Rapportage van de eerste resultaten.

ECN Schoon Fossiel

Petten, 1 november 2005

Notitie aan : Alex Vermeulen Pim van der Bulk
Kopie aan : Frits Bakker
Van : B.F. van Egmond
Betreft : Samenvatting testen Compact GC-MS CFC analyse systeem

Inleiding:

6/7 september is het GC-MS systeem door Interscience geïnstalleerd en sindsdien zijn er enkele testen uitgevoerd om een methode te kunnen ontwikkelen om de beoogde verbindingen te kunnen meten in buitenlucht.

1. Kolom keuze:

Er zijn 3 scheidingskolommen getest:

1. **Rtx-VMS** ca. 15m X 0.25 mm id df=1.4µm. Deze kolom is meegeleverd met het systeem. Voor de meest vluchtige FC heeft deze kolom te weinig retentie/resolutie.
2. **Porabond Q** ca. 15m X 0.25 mm id df=3µm (gebruikte kolom uit kast CA). Geschikt voor meest vluchtige FC's. Dit soort vaste fase/plot/bond kolommen geeft de pieken meer tailing, voor de later eluerende pieken is dit behoorlijk dramatisch. Dit effect kan deels worden opgeheven door een temperatuurgradiënt te gebruiken, maar dat is met de Compact GC niet mogelijk.
3. **CP-Sil 5CB** ca. 22m X 0.32 mm id df=5µm (gebruikte kolom uit kast CA). Een apolaire dikfilm kolom. In lit. wordt deze gebruikt voor deze applicatie maar dan 120m lang en met temperatuurgradiënt elutie. Met 25m lengte is het niet mogelijk de meest vluchtige componenten te scheiden, zelfs niet bij 30°C. De piekvorm is uitstekend voor alle gevonden verbindingen.

Voor het halen van een lage detectiegrens is piekvorm van belang. Peaktailing is een resultaat van adsorptie-effecten. Als de piek voldoende hoog is, is tailing soms niet eens waarneembaar, maar bij lagere concentraties wordt zo'n piek uitgesmeerd en verdwijnt in de ruis.

Bij een vaste fase kolom zoals kolom 2 is dit effect meer aanwezig als een vloeistoffase kolom zoals 1 en 3 waarbij de verbindingen retentie krijgen door oplossen in de stationaire vloeistoffase.

Test condities:

Om de kolom te testen is een Full scan methode gebruikt om pieken te kunnen identificeren.

Parameter	Porabond Q	CP-Sil 5 CB
Kolomtemperatuur	50°C	30°C
Carrier gas kPa	15?	15
Sample:	50 ml AA (hoge standard)	175 ml AA (hoge standard)
Backflush	No	No
Inject time	0.2 min	0.2 min

Bake time	0.5 min	0.5 min
-----------	---------	---------

Gevonden pieken elutievolgorde en retentietijden:

CP Sil 5CB 5µm, 30°C

RT (min)	Formula	CFC	M1	M2	M3	M4	opm.
1	1.36 C ₂ H ₂ F ₄	134a	33	69	83	51	ook massa's 131 en 148 = CBrF ₃ ?
2	1.53 CHClF ₂	22	51	67	31	69	
3	1.66 CCl ₂ F ₂	12	85	87	50	101	
4	1.73 C ₂ HClF ₄	124	67	51	31	101	of isomeer?
5	1.88 C ₂ H ₃ ClF ₂	142b	65	45	85	31	
6	1.90 CH ₃ Cl	40	50	15	52	49	
7	2.06 C ₂ Cl ₂ F ₄	114	85	135	87	137	
8	2.46 CBrClF ₂	1211	85	87	129	131	
9	2.84 CH ₃ Br	-	94	96	15	93	
10	3.96 C ₂ HCl ₂ F ₃	123	83	85	69	67	
11	4.34 CCl ₃ F	11	101	103	66	35	
12	4.56 C ₂ H ₃ Cl ₂ F	141b	81	45	61	26	
13	5.75 CH ₂ Cl ₂	30	49	84	86	51	
14	11.87 CHCl ₃	20	83	85	47	87	
15	25.50 C ₂ HCl ₃	TCE	95	130	132	97	

Niet gevonden:

16	-	C ₂ H ₄ F ₂	152a	51	65	47	45	
17	-	C ₂ H ₃ F ₃	143a	69	65	45	15	elueert voor 134a en 125
18	-	C ₂ H ₂ F ₅	125	51	101	69	31	elueert voor 134a
19	-	C ₂ ClF ₅	115	85	119	69	31	
20	-	CH ₂ F ₂	32	33	51	31	32	
21	-	CBrF ₃	1301	69	129	131	148	
22	-	CHF ₃	23	69	51	31	50	

overig gevonden pieken:

1.46	C ₃ H ₆ F ₂		65	45	64	61	?????
3.29	CHCl ₂ F	21	67	69	47	66	NIET IN STANDAARD VERMELD!
3.62	EtOH						
4.91	IPA						
6.24	CS ₂						
18.13	C ₆ H ₆	benzene	78	77	51	50	GEEN CFC
47.74	C ₇ H ₈	toluene	91	92	65	39	GEEN CFC

De niet gevonden verbindingen op de CP-Sil 5CB kolom elueren onder de CO₂ piek en zijn daardoor lastig of niet te detecteren.

Porabond Q 50°C

	RT (min)	Formula	CFC	M1	M2	M3	M4	opm.
	22	1.63	CHF3	23	69	65	83	
	21	1.91	CBrF3	1301	69	129	131	148
	1	2.27	C2H2F4	134a	69	83	33	148 twijfelgeval: ook massa's 131 en 148
	2	2.37	CHClF2	22	51	67	31	69
	6	2.75	CH3Cl	40	50	15	52	49
	3	4.12	CCl2F2	12	85	87	50	101
	9	6.90	CH3Br	-	94	96	15	93
	5	7.34	C2H3ClF2	142b	65	45	85	31
	4	8.92	C2HClF4	124	67	51	31	101 of isomeer?
	8	12.90	CBrClF2	1211	85	87	129	131
	13	31.56	CH2Cl2	30	49	84	86	51
	11	38.06	CCl3F	11	101	103	66	35

Niet gevonden:

	7	>40?	C2Cl2F4	114	85	135	87	137
	10	>40?	C2HCl2F3	123	83	85	69	67
	12	>40?	C2H3Cl2F	141b	81	45	61	26
	14	>40?	CHCl3	20	83	85	47	87
	15	>40?	C2HCl3	TCE	95	130	132	97
	16	-	C2H4F2	152a	51	65	47	45
	17	-	C2H3F3	143a	69	65	45	15 elueert voor 134a en 125
	18	-	C2HF5	125	51	101	69	31 elueert voor 134a
	19	-	C2ClF5	115	85	119	69	31
	20	-	CH2F2	32	33	51	31	32

De niet gevonden componenten op de porabond elueeren na 40 min of komen in te lage concentratie voor.

Conclusies kolomkeuze:

- Met dit systeem kan niet de hele range (22) aan verbindingen worden gemeten op 1 kolom doordat er geen temperatuurgradient gebruikt kan worden.
- De 120m kolom uit de lit. past waarschijnlijk niet in de kolomoven van de Compact GC. Misschien is dit makkelijk aan te passen door een grotere oven te installeren.

Kolom 3 (Cp-sil 5CB) heeft dus mijn voorkeur vanwege de zeer goede piekvorm en dus lagere detectiegrenzen. Naar deze kolom wordt ook verwezen in literatuur, maar dan 120m i.p.v. de hier gebruikte ca. 22m. Echter zelfs bij een 120m kolom is het waarschijnlijk niet mogelijk de meest vluchtige FC te scheiden bij of boven ambient temperatuur. Welke verbindingen nog net wel of net niet kunnen worden gemeten moet getest worden.

Er zijn m.i. 2 opties om de meest vluchtige FC's te scheiden:

1. Gebruik van vaste fase kolom (zie kolom 2).
2. Gebruik kolom 3 in een GC-oven met cryo unit zodat het complete bereik aan verbindingen kan worden gescheiden op 1 kolom. De minimum temperatuur van kolom 3 = - 60°C.

Kolom keuze hangt verder ook af van de vraag welke verbindingen prioriteit hebben. Als de minder vluchtige verbindingen niet gemeten hoeven te worden, dan kan er misschien toch een porabond/plot kolom worden ingezet in combinatie met backflush.

2. Indicatie detectiegrens:

Na de kolomtesten is de CP-Sil 5CB 5µm kolom gekozen om een SIM methode op te bouwen om een idee krijgen van de detectie grens.

Van de hoge standaard is 175 ml bemonsterd en geanalyseerd met de SIM methode. Van de verschillende verbindingen is de S/N ratio uitgerekend op hun base peak (massafragment met hoogste signaal).

Vervolgens is de detectielimiet uitgerekend door uit te gaan van S/N=5 en bemonsteren van 1 liter sample:

$$\text{LOD} = [\text{conc in AA stand.}] * [5 / (\text{S/N op base peak})] * [0.175 / 1] \text{ ppt}$$

RT min	Compo:	FC	M1	conc.In AAstand. (ppb)	signal base peak	noise	S/N	LOD (ppt)
1.36	C2H2F4	134a	33	540	1.1E+06	200	5500	86
1.53	CHClF2	22	51	6272	2.5E+07	400	62250	88
1.66	CCl2F2	12	85	24504	4.7E+07	200	236500	91
1.73	C2HClF4	124	67	97	5.3E+05	100	5280	16
1.88	C2H3ClF2	142b	65	627	2.6E+06	1440	1813	303
1.90	CH3Cl	40	50	24649	3.7E+07	200	182500	118
2.06	C2Cl2F4	114	85	744	4.1E+05	200	2060	316
2.46	CBrClF2	1211	85	170	9.0E+05	200	4475	33
2.84	CH3Br	-	94	550	4.5E+05	100	4510	107
3.96	C2HCl2F3	123	83	97	3.1E+05	240	1288	66
4.34	CCl3F	11	101	11474	1.9E+07	253.6	73738	136
4.56	C2H3Cl2F	141b	81	578	1.7E+06	255	6784	75
5.75	CH2Cl2	30	49	1701	1.9E+06	94	20000	74
11.87	CHCl3	20	83	865	1.5E+06	201	7612	99
25.50	C2HCl3	TCE	95	97	1.3E+05	291.2	433	196

Conclusie detectielimiet

Dit is dus een zeer grove schatting van LOD's gemeten met methode die een eerste aanzet is. Door verdere optimalisatie kunnen de LOD's nog worden verlaagd.

Spelbrekers hierbij kunnen o.a. zijn:

- doorslagvolume bij grotere monstervolumes
- piekverbreding door gebruik langere (120m) kolom dus lagere S/N ratio

3. Testen injectie en bake:

Met 3 verbindingen is de invloed van verschillende injectie en bake tijden en temperaturen is.

- Injectie is het verhitten van de trap voor een bepaalde tijd.
- Bake is het verder verhitten van de trap, maar nu niet in de kolomflow maar naar de "waste"

Na het meten van een testgas uit een gaszak wordt "blanco" lablucht gemeten en bekeken hoeveel van de componenten nog wordt teruggevonden. (kolom residue).

<u>05093002.mth</u>	tijd (min)	temp		
Injectie:	0.18	250	40°C/min	
Bake	0.5	275		
Area's X1000		ijkgas	lablucht	
	Quan ion	05100610.RAW	05100611.RAW	residue
CFC22	51	4673	29.11	0.6%
DCM	84	489	2.75	0.6%
CFC113	151	1307	8.31	0.6%

<u>05100601.mth</u>	tijd (min)	temp		
Injectie:	0.38	250	40°C/min	
Bake	0.7	275		
Area's X1000		ijkgas	lablucht	
	Quan ion	05100612.RAW	05100613.RAW	residue
CFC22	51	7512	12.6	0.2%
DCM	84	563.2	2.8	0.5%
CFC113	151	1247	7.31	0.6%

<u>05100602.mth</u>	tijd (min)	temp		
Injectie:	0.18	250	40°C/min	
Bake	0	0		
Area's X1000		ijkgas	lablucht	
	Quan ion	05100614.RAW	05100615.RAW	residue
CFC22	51	4897	484	9.9%
DCM	84	538.6	12.58	2.3%
CFC113	151	1408	7.06	0.5%

<u>05100603.mth</u>	tijd (min)	temp		
Injectie:	0.18	300	1000°C/min	
Bake	0.5	320		
Area's X1000		ijkgas	lablucht	
	Quan ion	05100617.RAW	05100618.RAW	residue
CFC22	51	4627	6.97	0.15%
DCM	84	480.6	1.1	0.23%
CFC113	151	1219	3	0.25%

Conclusies injectie en bake:

Met name de test dat er geen bake is uitgevoerd na injectie (05100602.mth) toont aan dat er nog significante hoeveelheden op de trap waren achtergebleven na de injectie. Voor niet alle 3 verbindingen was dit effect even dramatisch.

Er moet nog getest worden in hoeverre dit de reproduceerbaarheid beïnvloed. Hier kan ook nog geoptimaliseerd worden.

4. Overige bevindingen en conclusies:

- De trap zoals die nu is ingebouwd bevat Tenax TA en Carbosieve S3 (een actief kool van supelco).
- De trap wordt gekoeld tijdens sampling door een peltier element, deze komt niet lager als 8-10°C. Mochten er verbindingen doorslaan, dan kan er niet dieper gekoeld worden.

Bijlage B Bepaling reproduceerbaarheid met commercieel systeem

ECN Engineering & Services

Petten, 16 januari 2006

Notitie aan : Frits Bakker Alex Vermeulen
Kopie aan : Pim van der Bulk
Van : B.F. van Egmond
Betreft : Testen CFC GC-MS reproduceerbaarheid/detectiegrens

Inleiding:

- De GC en MS methoden zijn verder geoptimaliseerd wat betreft (split)flows, druk, temperaturen en SIM massa's
- Er zijn reproduceerbaarheidstestjes gedaan op de hoge standaard en de lage standaard (100 ml bemonstering).
- De gebruikte methode is nog steeds op de oude kolom ca. 20m cpsil 5CB 0.32mm df= 5µm.

Reproduceerbaarheidstest:

Beide standaarden (AA en AB) zijn een aantal malen gemeten om de reproduceerbaarheid te testen.

GC Methode (06011102.met):

Kolom:	CP sil 5CB 20mX0.32mm df= 5µm
kolomoven:	30°C
Kolomflow	2.5-2.8 ml/min (berekend) optimaal ca. 1ml/min?
CG	20kPa He, split=5ml/min
Sample	100 ml standard
Trap temp.	ca. -8°C bij omgeving ca. 20°C
Desorb temp.	275°C 30sec.
Interne standaard	Cyclohexaan toegevoegd via 100µl loop op de trap

Trap in Compact GC:

RVS 1/16". id=1.2mm
10mg Tenax + 35mg carboxen1000 (1200m²/g)

Resultaat reproduceerbaarheid:

De resultaten staan in de excel sheets. De s.d. is berekend op de area ratio's t.o.v. van de interne standaard. Hiermee wordt gecorrigeerd voor de drift van het MS signaal.

In de onderstaande tabel staan de resultaten van de lage standaard (AB) omgerekend van 100 ml naar 21 bemonstering (dus delen door 20). Hierbij wordt aangenomen dat het doorslagvolume (over de trap) niet overschreden wordt.

Tevens is op basis van de standaard deviatie een detectiegrens geschat (3Xsd)

	Conc. in standard AB ppt	rsd n=9 %	Conc. bij 2 liter bemonstering ppt	Detectielimiet (3Xsd) ppt
CFC115	768	10 %	38	12
CFC134a	1079	18 %	54	28
CFC22	214	6 %	11	2
CFC12	49008	4 %	2450	299
CFC142b	1254	12 %	63	23
CFC40	49300	7 %	2465	478
CFC114?	1488	7 %	74	17
CFC1211	340	11 %	17	5
CH3Br	1099	NA	55	NA
CFC11	22948	4 %	1147	128
CFC123	194	12 %	10	3
141B?	1157	12 %	58	22
CFC30	3403	19 %	170	99
CFC20	1731	19 %	87	48
TCE	194	18 %	10	5

Conclusies:

De gevoeligheid en precisie kunnen verbeterd worden door meer scheidend vermogen (kolom) aan het begin van het chromatogram (volatiles). Hierdoor is een betere piekintegratie mogelijk en evt. langer meten per massa.

Aan het eind van het chromatogram zijn de pieken te breed. Smallere pieken geven een beter S/N ratio.

Een samenvatting van verbeterpunten in de onderstaande tabel.

	Probleem/oorzaak	Oplossing	Probleem
1a.	Piekverbreeding door te trage desorptie van de trap. Vooral laat eluerende pieken.	Hogere desorptieflow = split+kolomflow	Kolomflow kan niet hoger (moet eigenlijk zelfs lager) dus lagere detectiegrens
1b.	Piekverbreeding doordat id van de trap (1.2mm) groter zijn dan de id van de kolom (0.32mm)	Temp. gradient toepassen, waardoor focussing aan begin van kolom plaatsvind Kleinere dimensies trap gebruiken (bv id=0.5mm)	Kan niet met Compact GC Kan minder adsorptie materiaal bevatten waardoor de volatiles niet 100% getrap worden. Lagere trap temp is hiervoor de oplossing, maar gaat niet met huidige systeem.
2.	Lange verblijftijd op de GC-kolom (lange analysetijd en ook weer piekverbreeding)	Kolom gebruiken met id=0.25 ipv 0.32mm Temperatuurgradient toepassen	Te weinig scheidend vermogen door te weinig stat.fase(?) Lagere kolomflow op 0.25mm kolom dus te lage desorptieflow (zonder split) Kan niet met Compact GC
3.	Te weinig scheidend vermogen.	Langere kolom	Kan nog wel iets langere kolom in oven, maar geen 100m. Interscience kan evt. wel een grotere oven maken. (Wilco)

Overig:

Het T -stukje van de split flow heeft dood volume. Indien er zonder split gewerkt zou kunnen worden moet een zero dead volume koppelstuk geplaatst wordt of indien mogelijk kolom rechtstreeks in valve2.

reproduceerbaarheid

St.AA (high) 100 ml sample

			<u>Conc in standard (ppb):</u>														Internal_standard	
			384.1	539.7	107.0	24504.1	627.2	24649.9	743.9	170.2	549.4	11474.1	97.2	578.6	1701.7	865.4	97.2	
Acq Date	Filename	Sample Name	CFC115 AR	CFC134a AR	CFC22 AR	CFC12 AR	CFC142b AR	CFC40 AR	CFC114? AR	CFC1211 AR	CH3Br AR	CFC11 AR	CFC123 AR	141B? AR	CFC30 AR	CFC20 AR	TCE AR	Area
1-10-06 11:58 AM	06011002	Blanc run + IS			1.70E-04	1.77E-03	1.49E-04	1.21E-03	3.03E-04			1.42E-02	5.84E-04	1.97E-03	1.73E-03	1.20E-02	8.87E-03	8143842
1-10-06 1:53 PM	06011004	St.AA 100 ml	7.33E-01	4.63E-01	5.34E+00	2.59E+01	8.29E-01	9.65E+00	2.77E+00	5.51E-01	5.63E-02	1.85E+01	3.38E-01	1.60E+00	2.06E+00	2.02E+00	2.33E-01	7267271
1-10-06 2:50 PM	06011005	St.AA 100 ml	7.07E-01	4.41E-01	5.20E+00	2.58E+01	7.99E-01	9.37E+00	2.67E+00	5.37E-01	5.74E-02	1.82E+01	3.31E-01	1.56E+00	2.01E+00	2.00E+00	2.42E-01	7200816
1-10-06 4:10 PM	06011006	St.AA 100 ml	7.16E-01	4.54E-01	5.17E+00	2.59E+01	8.13E-01	9.46E+00	2.69E+00	5.41E-01	5.78E-02	1.82E+01	3.30E-01	1.56E+00	1.97E+00	1.95E+00	2.34E-01	6995561
1-11-06 9:46 AM	06011010	St.AA 100 ml	7.43E-01	4.65E-01	5.54E+00	2.96E+01	8.48E-01	1.02E+01	2.78E+00	5.54E-01	5.61E-02	1.93E+01	3.33E-01	1.61E+00	2.05E+00	2.02E+00	2.15E-01	5836433
1-11-06 10:41 AM	06011011	St.AA 100 ml	7.38E-01	4.60E-01	5.47E+00	2.91E+01	8.41E-01	1.01E+01	2.71E+00	5.47E-01	5.47E-02	1.88E+01	3.25E-01	1.56E+00	2.03E+00	2.00E+00	2.26E-01	5732022
1-11-06 11:47 AM	06011012	St.AA 100 ml	7.14E-01	4.49E-01	5.40E+00	2.93E+01	8.32E-01	9.98E+00	2.64E+00	5.31E-01	5.63E-02	1.83E+01	3.24E-01	1.54E+00	1.99E+00	2.01E+00	2.35E-01	5704974
1-11-06 12:42 PM	06011013	St.AA 100 ml	7.31E-01	4.59E-01	5.39E+00	3.03E+01	8.49E-01	1.03E+01	2.70E+00	5.43E-01	5.60E-02	1.90E+01	3.22E-01	1.56E+00	2.07E+00	2.04E+00	2.24E-01	5416778
		average	0.726	0.456	5.358	27.982	0.830	9.873	2.710	0.544	0.056	18.604	0.329	1.569	2.026	2.007	0.230	6307694
	n=7 2 days	rsd	1.89%	1.85%	2.49%	7.16%	2.23%	3.81%	1.90%	1.46%	1.80%	2.25%	1.77%	1.55%	1.81%	1.38%	3.93%	12.79%
	n=4 1day	rsd	1.77%	1.52%	1.31%	1.77%	0.98%	1.41%	2.13%	1.75%	1.23%	2.11%	1.48%	1.83%	1.55%	0.91%	3.59%	2.85%

AR = Area Ratio

Bijlage C Verslag van het bezoek aan Bristol

Verslag van Ben van Egmond

Inleiding:

18/19 januari 2006 zijn we (Pim en ik) op bezoek geweest bij Brian Grealley en Simon O'Doherty op de University of Bristol, School of Chemistry.

Hier is het meetsysteem ontwikkeld voor de analyse van HFC's en HCFC's in buitenlucht met een door hun ontwikkelde ADS (adsorption/desorption system) in combinatie met GC-MS. Vanaf 1995 worden met deze metingen gedaan o.a. in Mace Head West-Ierland. Andere sites zijn Jungfraujoch in Zwitserland, Monte Cimone in Italië en Ny-Alesund op Spitsbergen.

Zie ook div. literatuur.

Belangrijkste verbindingen om te analyseren:

	bp. (°C)
HCFC22	-40.8
HCFC141b	32.3
HCFC142b	-9.8
HFC134a	-25.9
CFC11	23.8
CFC12	-29.8
CFC113	47.7
HFC152a voor Brian's publicatie	-27.4

CH₃Cl/CH₃Br/DCM en evt. HFC125 (minder belangrijk)

Meetsequence/methode:

- SIM methode voor de analyse met ca. 1X per week een Full scan analyse als extra check op interferenties/contaminaties en andere verbindingen.
- 1X per week tunen van de MS. Hierdoor is de response weer op oude niveau. Als tune niet meer gehaald wordt of response te laag moet actie genomen worden (b.v. bron vervangen, is ca. elke 4-6 maanden nodig).
- Men meet om-en-om standaard-monster. Nadeel is afname van je time resolution. Maar ook een aantal voordelen:
 - De drift van de MS (afname in response) wordt gecorrigeerd door met de omliggende standaarden te calibreren of een correctie toe te passen.
 - Men heeft geen interne standaard (IS) nodig om voor de drift van de MS te corrigeren. Bovendien is de afname van de MS-response niet voor elke verbinding (of ion?) gelijk, dus zou je meerder IS-en moeten gebruiken. Ik betwijfel echter of dat ook echt nodig is, misschien is een mix van 2 a 3 genoeg. Maar zonder IS betekend ook een 6-portsvalve minder dus een vereenvoudiging van het systeem (is ook mooi)!
 - Men kan de precisie van het systeem zeer goed monitoren omdat men elke 2h een standaard heeft. Ook diagnostics/monitoring van (verandering van) peak symmetry/skew, peak width, RT, en ratio Qual ion en Quan ion.

Trap/ADS:

Belangrijkste parameters

	ECN systeem	ADS/ μ trap
i.d. (mm)	1.2	0.68
o.d. (mm)	1.6 (= 1/16")	1.1
Sample flow (ml/min)	25	50

Plaats pomp	na de trap	voor de trap
Adsorbens	Tenax TA (10mg) Carboxen 1000 (35mg)	Carbotrap (5mg) Carboxen 1003 (5mg) Carboxen 1000 (4mg)
Trap temperatuur (°C)	-8°	-50°
Desorptie temperatuur (°C)	275°	220°
Split tijdens desorptie/injectie	Ja, ca. 2/3 van het monster wordt afgesplit. Dit is om de desorptieflow hoog genoeg te houden voor een goede piekvorm/breedte.	Nee, is blijkbaar niet nodig met hun trap-dimensies.
Verwarmen valves	Ja, valve oven. Er zijn geen cold spots vanaf de sample inlet.	Nee. Valves bij ambient temp. Zelfs het eerste stukje van de kolom is ambient. De kolom is rechtstreek in de valve geplaatst
Purgeable valves?	Nee.	Ja, de valve behuizing wordt gepurged met He

Opmerkingen:

- Kleinere i.d. geeft smallere pieken dus lager detectiegrens, maar heeft meer restrictie op de sampling flow. Door plaatsing van de pomp voor de trap kan meer druk worden aangelegd en is de flow beter te regelen.
- Vlgs. Brian en Simon is de splitflow uit den boze vanwege de detectiegrenzen. Mochten we zonder split gaan werken dan moeten we m.i. een aantal aanpassingen doen:
 - Trap met dimensies zoals Bristol systeem. Dit heeft tot gevolg:
 - De pomp moet dan vóór de trap geplaatst voor voldoende sample-flow (>25ml/min)
 - De Bristol trap kan minder adsorbens bevatten, dus kleinere breakthrough volumes. Voor vooral de volatiles is dat zeker een probleem. Dit kan opgelost worden door bij een lager temperatuur te trappen. Algemeen geldt: Liever lagere temperaturen en minder adsorbens voor een betere piekvorm (dus detectiegrenzen/precisie).
 - Het T stuk van de split moet vervangen door een zero dead volume koppeling of de kolom moet rechtstreek in valve 2. Het T stuk heeft teveel dood volume (vlgs. Wilco).
- Een oplossing voor de (te?) grote trap dimensies van onze trap is een cryofocus stap, dwz een 2e trap (microtrap bv. id=0.32/0.53mm, of een μ trap uit bristol) bij 50°C of lager. Tijdens desorptie worden de verbindingen op een klein volume getrapd. Dit gebeurt in een korte tijd waardoor het doorsalg volume niet wordt bereikt. Dit principe pas ik toe bij purge&trap-GC-MS analyse en werkt zeer goed. Technisch is het niet zo makkelijk toe te passen in onze huidige GC denk ik (?).
- We kunnen testen of onze trap zonder split goed kan functioneren:
 - Split verwijderen, kolom direct in valve 2.
 - Componenten trappen met LN2 (headspace) vlak voor de interface naar de MS. Desorberen door LN2 te verwijderen en op te warmen aan de lucht of warm water. Dit geeft de smalst mogelijke pieken.
 - Dezelfde analyse uitvoeren zonder LN2 trapping.
 - Piekvorm vergelijken. (zie ook fig.2 p720 van artikel uit 1995)

Op Mace Head staat inmiddels sinds 2003 hun nieuwe (Medusa?) systeem. Dit systeem kan de trap koelen tot -180°C voor de meest vluchtige C1-C3 PFC's. Andere details ken ik er niet van. Ik denk dat men een Porabond Q gebruikt wordt voor deze verbindingen.

Chromatografie:

Wij hebben een isotherme GC-oven zodat we slechts een deel van de beoogde range aan verbindingen kunnen meten. Dit is afhankelijk van kolomkeuze en temperatuur.

Met temperatuurprogrammering worden de pieken van de laat eluerende verbindingen smaller door focusering aan het begin van de kolom.

Conclusies/voortgang:

Om ons systeem te verbeteren (zie ook vorige notities) zijn er een aantal dingen die ik zou willen aanpassen:

- Trap vervangen door een microtrap+koeling tot -50° . Deze aanpassing scheelt heel veel testen van de trap split etc. Als je dat doet moet je ook de plaats van de pomp en MFC aanpassen.
- Aanschaf en koppeling temperatuur programmeerbare GC. (2e hands GC met 2 gaten?)

Purge gas N2 vervangen door helium (minder belangrijk).

Bijlage D Test prototype monstername systeem

ECN Engineering & Services

Petten, 25 oktober 2006

Notitie aan : Frits Bakker
Kopie aan : Alex Vermeulen, Pim van den Bulk
Van : B.F. van Egmond
Betreft : Voortgang Ontwikkeling HCFC GCMS analyse

Een prototype monstername systeem is gekoppeld aan de gasinjectiekransen van de GC-MS (MD800) op lab 2.14.

Onderstaand is uitgevoerd met de standaarden AA en AB uit Bristol:

- Ontwikkeling GC en MS methoden
- Testen thermisch desorptiegedeelte (temperaturen/druk en monstername)
- Reproduceerbaarheid
- Schatting van detectiegrens (S/N=5) bij bemonstering 1 liter lucht

De eerste testen zijn dus niet gedaan met de nieuwe Trace GC+DSQ MS, deze staat in Breda bij Interscience.

Opbouw:

Het prototype monstername systeem bestaat uit een aantal onderdelen:

1) Trap

RVS tube (id= 0.8mm od=1.2mm) in U vorm gevuld met 3 verschillende adsorbens van elkaar gescheiden door enkele glaspereels (40 mesh):

- 1) 5 mg carbotrap 20/40 mesh
- 2) 5 mg carboxen 1003 40/60 mesh
- 3) 5 mg carboxen 1000 45/60 mesh

Het materiaal wordt op zijn plaats gehouden door opgerold gaas (mesh 500 / 25µm draad) en holle naalden (0.7X30 mm) die klem worden gezet in begin en einde van de trap.

2) Cryo onderdeel:

Het trapje wordt gekoeld door het te plaatsen tussen 2 aluminium blokjes (geanodiseerd) die vervolgens gekoeld wordt door een triple stage peltier. Het geheel is geïsoleerd door een kunststof schuimmateriaal (roofmate).

3) Desorptie onderdeel:

Desorptie (injectie) vindt plaats door een snelle opwarming van de adsorbens. Dit gebeurt door gecontroleerd een stroomsterkte door het trapje te sturen. E.e.a. wordt geregeld door een eurotherm PID met thermokoppel. (zie schema in bijlage). De temperatuur wordt gemeten door een thermokoppel die aan de buitenkant van de trap is geplakt.

Methoden GC/MS.

GC Methode

Kolom:	CP sil 5CB 100mX0.32mm df= 5µm
kolomoven:	30°C 12 min - 10°C/min - 200°C
Kolomflow	180 kPa (ca. 3 ml/min bij 30°C)
CG	20kPa He, split=5ml/min
Sample	42.5 ml/min gedurende 15 min = 0.638 liter lucht.
Trap temp.	ca. -20°C

MS methode:
 HCFC.mbd. SIM methode dwell time =0.08sec. 9 functions.

Temperaturen trap:

Het opwarmprofiel aan de binnen en buiten kant van de trap zijn vergeleken bij een verschillende ingestelde waarden van de PID. (tijdens analyses wordt de temperatuur aan de buitenkant gemeten). Hiervoor is een lege trap gebruikt.

Ingestelde waarde PID: 250 °C			Ingestelde waarde PID: 200 °C			Ingestelde waarde PID: 150 °C		
t (sec)	T _{outside} °C	T _{inside} °C	t (sec)	T _{outside} °C	T _{inside} °C	t (sec)	T _{outside} °C	T _{inside} °C
0	-30	-30	0	-26	-26	0	-25	-25
5	80	150	5	70	113	5	89	140
10	130	200	10	128	200	10	128	193
15	170	250	15	163	230	15	155	200
20	200	274	20	186	250	20	168	206
25	221	300	25	200	250	25	172	219
30	234	322	30	207	265	30	170	213
35	243	320	35	209	268	35	168	205
40	248	330	40	209	272	40	163	196
45	251	334	45	208	261	45	161	220

Op basis van deze metingen is besloten de test analyses een ingestelde waarde van 200°C gedurende 30 sec. te gebruiken.

De peltier+blokje hebben in eerste instantie een temperatuur gehaald van -30 a -35°C. Echter gedurende de testen is deze temperatuur niet meer gehaald, de meeste analyses zijn uitgevoerd bij ca. -20°C. Het is niet bekend waarom de peltier niet meer lager kon koelen.

Drukval test:

De druk-flow over verschillende trapjes is gemeten om een idee te krijgen welke druk moet worden aangelegd om te bemonsteren binnen een bepaalde tijd. De drukval is ook afhankelijk van de pakking en zal niet voor elk trapje exact gelijk zijn. Ook is denkbaar dat met het ouder worden van het trapje de drukval zal veranderen.

lege tube 0.8mm id l=50cm inl.			2 liter sample duurt
druk (mbar)	netto mbar	flow	(min)
1083	13	64	31
1091	21	105.8	19
1100	30	142	14
1124	54	235	9

Trapje II id=0.8mm			2 liter sample duurt
druk (mbar)	netto mbar	flow (ml/min)	(min)
1102	32	4.55	440
1122	52	7.3	274
1150	80	11.1	180
1200	130	17.6	114
1301	231	30.3	66
1400	330	42.5	47
1500	430	54.3	37
1103	33	4.67	428

Trapje I id=1.0mm			2 liter sample duurt
druk (mbar)	netto mbar	flow (ml/min)	(min)
1101	31	10.4	192
1122	52	16.7	120
1150	80	25.3	79
1200	130	40	50
1300	230	66.9	30
1400	330	92	22
1500	430	116	17
1101	31	10.3	194

Reproduceerbaarheid:

Een SIM methode is aangemaakt voor standaard AB (lage standaard gemaakt in Bristol). Met deze methode is de reproduceerbaarheid bepaald (n=6).

De monsterflow over de trap wordt geregeld door een MFC van Brooks (5850E air 0-5 l/h). De flow werd gemeten aan de outlet. Variatie in de sampleflow was max. 1%.

voordruk monster	2 bar
sampleflow	42.5 ml/min
sample tijd	15 min
bemonsterd volume	638
Temperatuur trap	ca. -20°C
Sample voor S/N ratio	06102006.RAW

Detectiegrens (LOD):

De detectie grens is bepaald door een S/N uit te rekenen per verbinding. De detectiegrens wordt bepaald door om te rekenen naar S/N ratio=5 en bij bemonstering van 1liter lucht. Dit is een grove benadering en geeft een indicatie.

	Quan ION	RT.(min)	Conc. St. AB (pptV)	Signaal height	Noise height	S/N	RSD n=6	LOD (pptV) bij SN=5 en 1 liter bemonsterd
HFC-23	51.0	7.18	204.2	97793	550	178	13%	3.7
HFC-125	100.9	7.49	194.5	138264	400	346	13%	1.8
HFC-143-a	65.0	7.73	175.0	37683	300	126	13%	4.4
CFC-115	136.9	7.77	768.2	64581	190	340	17%	7.2

H1301	147.9	8.09	252.8	31117	250	124	18%	6.5
HFC-134a	83.0	8.10	1079.4	452271	400	1131	13%	3.0
HFC-152a	51.0	8.76	194.5	127306	350	364	20%	1.7
HCFC-22	67.0	9.19	12543.7	423212	300	1411	31%	28.3
CFC-12	86.9	10.16	49008.1	11880337	250	47521	13%	3.3
HCFC-124	67.0	10.47	194.5	122556	350	350	16%	1.8
HCFC-142b	65.0	11.48	1254.4	562313	450	1250	14%	3.2
CH3Cl	50.0	11.64	49299.8	12485639	250	49943	17%	3.1
CFC-114	134.9	12.65	1487.8	574603	500	1149	14%	4.1
H-1211	84.9	14.66	340.3	127737	200	639	24%	1.7
CH3Br	93.9	16.27	1098.8	1860	250	7	31%	470.8
HCFC-123	82.9	19.21	194.5	137711	250	551	21%	1.1
CFC-11	100.9	20.29	22948.2	15137965	400	37845	16%	1.9
HCFC-141b	81.0	20.63	1157.1	700245	300	2334	16%	1.6
CH2Cl2	83.9	22.37	3403.3	1333081	250	5332	21%	2.0
CHCl3	82.9	26.89	1730.8	892498	350	2550	28%	2.2
TCE	130.0	30.73	194.5	59340	400	148	29%	4.2
Toluene	91.0	33.55	-	361262	-	-	55%	-

Conclusies:

Alle HCFC-verbindingen die in de standaard AB aanwezig zijn, zijn teruggevonden en te meten, behalve HCFC-32 (CH₂F₂).

De reproduceerbaarheid is bepaald met externe standaard methode. De resultaten hiervoor zijn niet goed (10-30%, n=6). Ook de (Bristol) methode sample en standaard om-en-om meten brengt hier nauwelijks verbetering in.

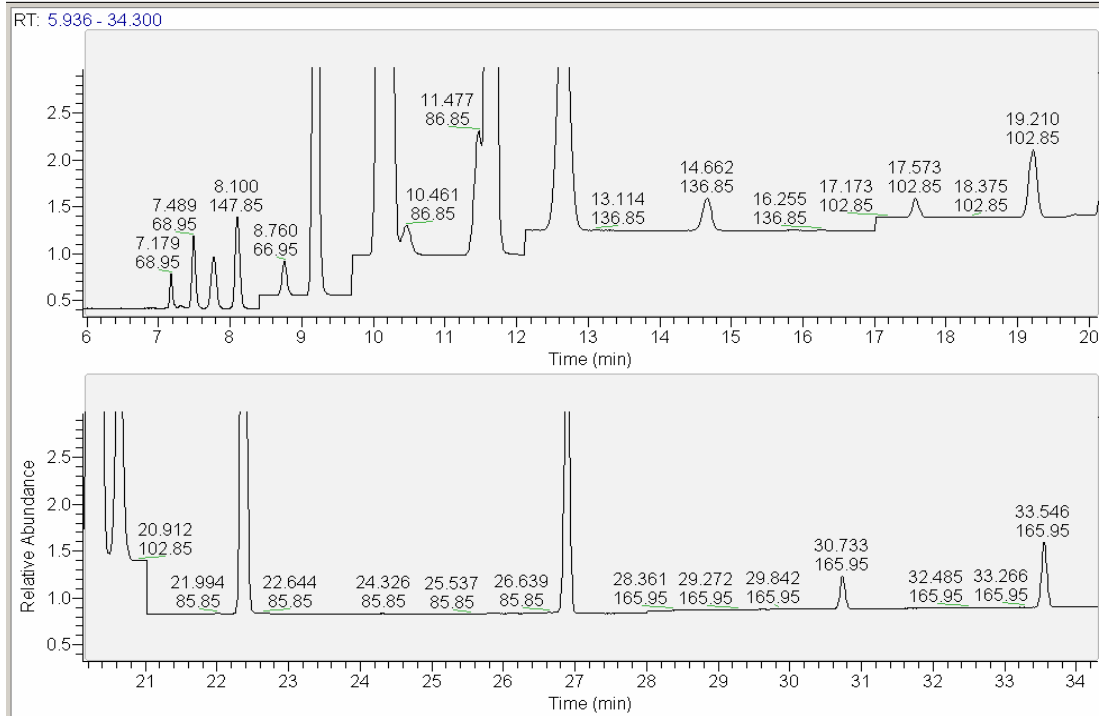
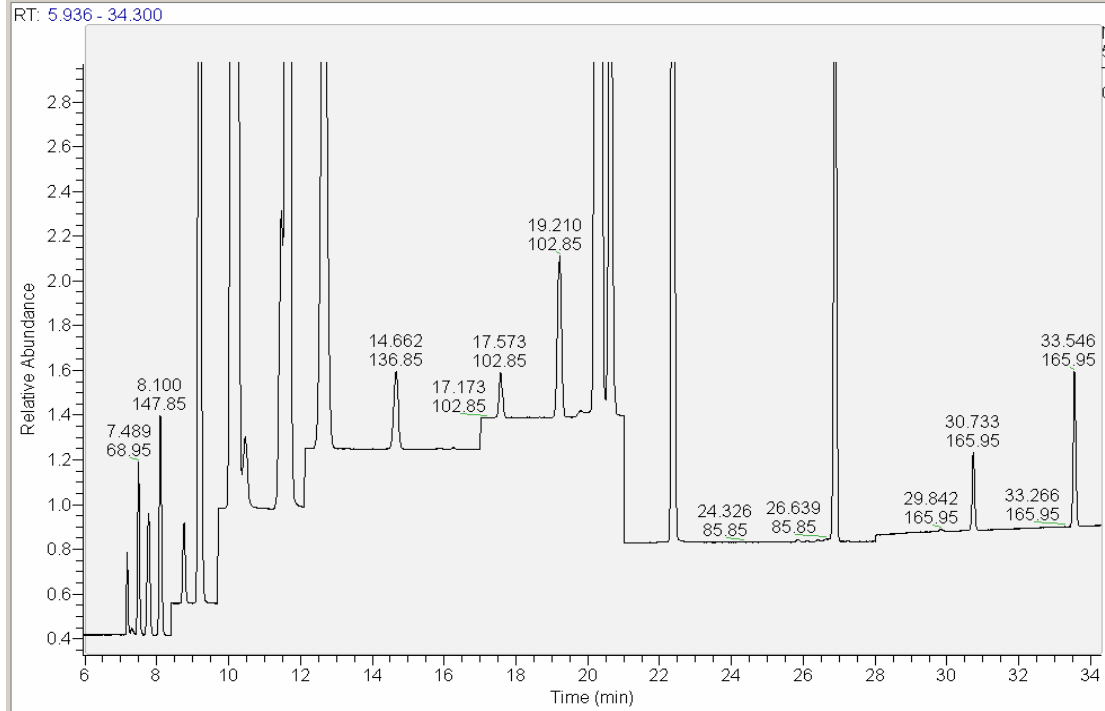
Een kunnen verschillende verklaringen zijn voor de slechte reproduceerbaarheid:

1. Een te hoge trap temperatuur (ca. -20°C) die bovendien niet constant is omdat de peltier maximaal uitstuurt en niet regelt. Hierdoor is de adsorptie onvolledig en niet constant. Dit effect zou het sterkst moeten zijn voor de verbindingen met een laag kookpunt. De slechte reproduceerbaarheid geldt voor alle verbindingen, dus dit lijkt me geen goede verklaring.
2. Een te korte desorptiestap of te lage desorptietemperatuur waardoor onvolledige desorptie. Er is een test gedaan met een 2e desorptie en er zijn geen meetbare pieken aangetroffen.
3. De testen zijn gedaan met de MD800 die verouderd is en niet goed reproduceerbaar kan meten.

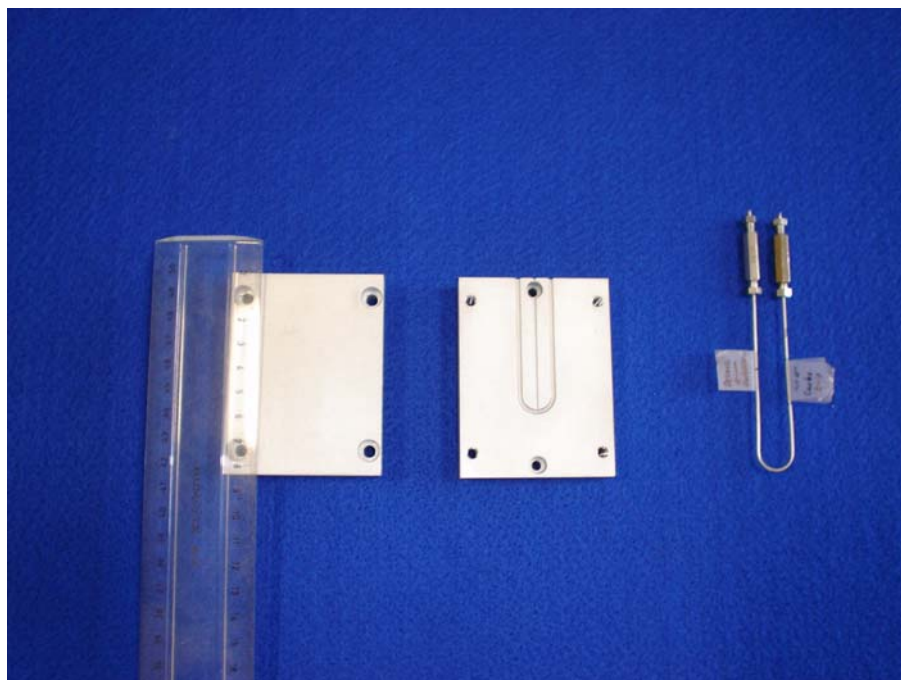
Hoewel effect 1 en 2 nog niet volledig getest zijn, is de meest waarschijnlijke verklaring nr.3. Als het systeem geïnstalleerd is aan de nieuwe GCMS zal de reproduceerbaarheid opnieuw bepaald worden.

De detectiegrens ligt voor de meeste verbindingen tussen 1 en 5 pptV. De verwachting is dat deze waarden een stuk lager ligt wanneer met de nieuwe MS gemeten gaat worden.

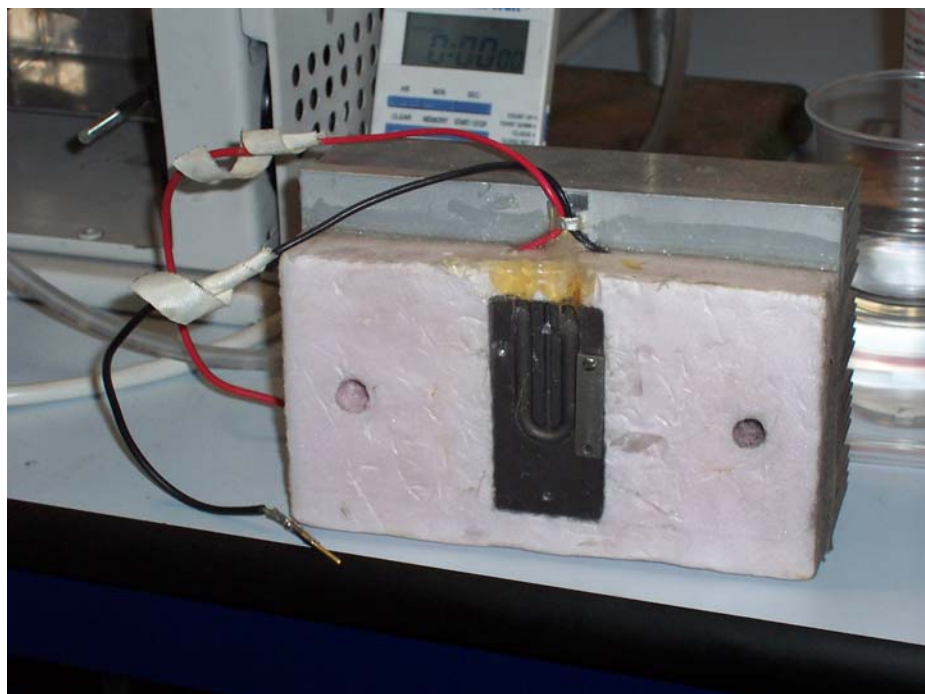
Chromatogram ST.AB 0.64 liter bemonsterd:



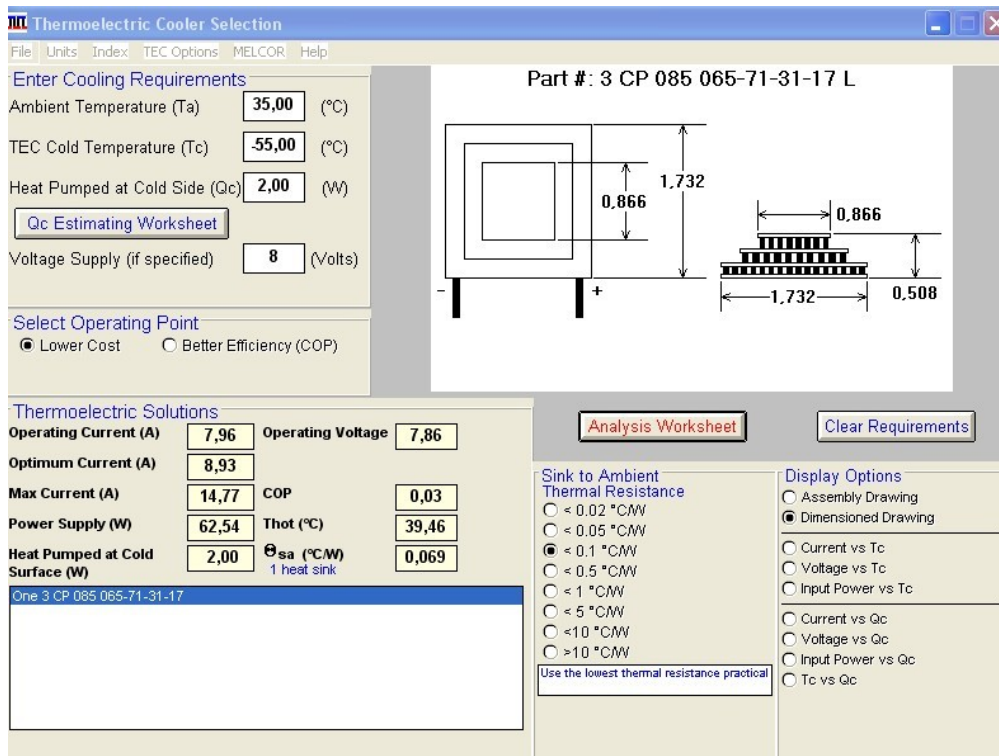
Bijlage E Foto's en figuren van de testopstelling



Figuur E.1 *Bemonsteringsysteem model ECN*



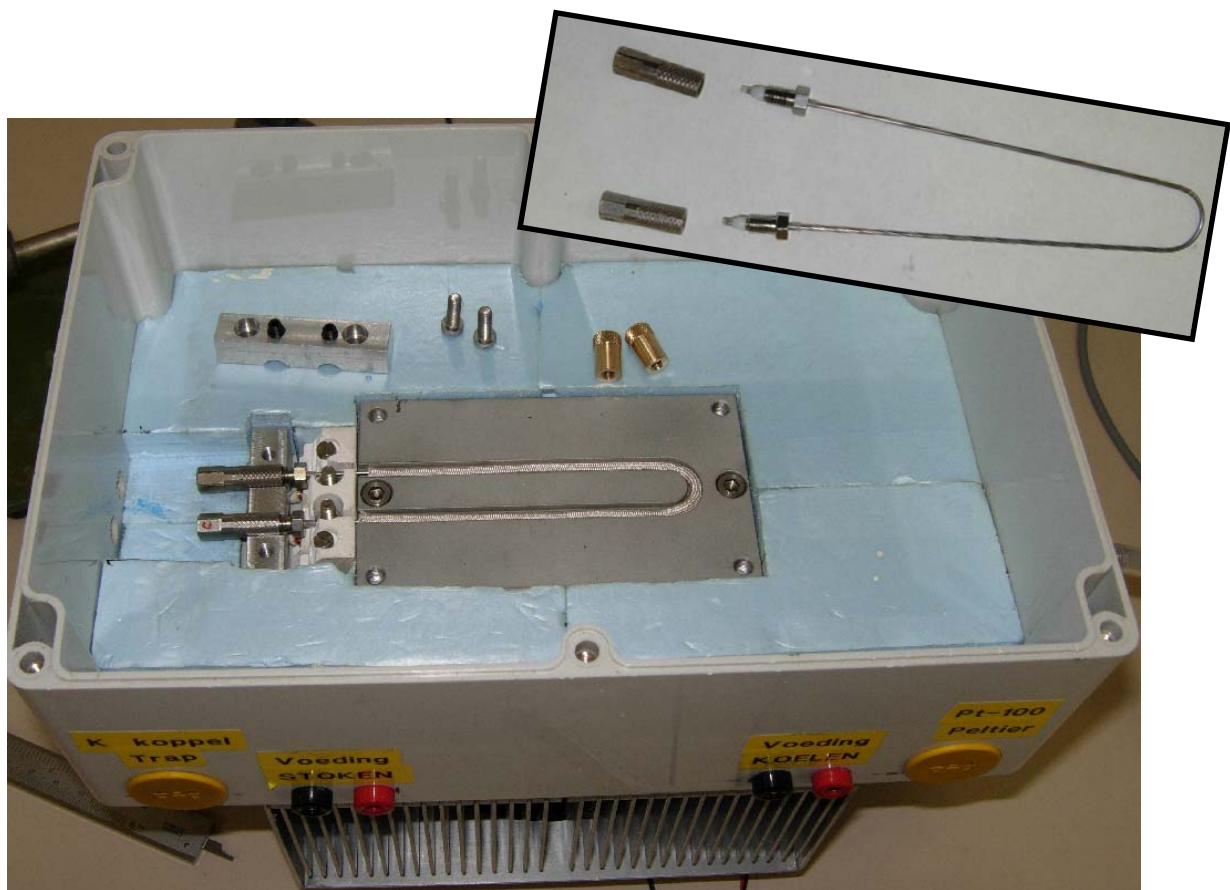
Figuur E.2 *Bemonsteringsysteem model Bristol*



Figuur E.3 Peltier instellingen ECN koeler, twee 3-stage Peltier elementen zijn nodig



Figuur E.4 Test opstelling van het finale prototype in het laboratorium in Petten. De zwarte kast links is de temperatuurcontrole van de Peltier koeler. De witte doos linksonder is de Massaspectrometer. De wit-blauwe kast rechts is de gaschromatograaf. Het kastje boven op de GC is de eigenbouw cryogekeelde monstertrap



Figuur E.5 *Geopende eigenbouw monstername trap. De aluminium traphouder wordt gekoeld tot -35°C . In de sleuf met U-bocht in de traphouder wordt de trap gelegd, elektrisch gescheiden door een hittebestendige kous. Via de klemcontacten aan weerszijden van de trap (inzet rechtsboven) wordt de lucht aan- en afgevoerd en wordt de stroom toegevoerd voor uitstoken van de trap. Na afdekken van de trap met een tweede aluminium plaat wordt het geheel verder gevuld met isolatiemateriaal en luchtdicht afgesloten om condensatie van ijs in de traphouder en Peltier te voorkomen.*

Bijlage F Eindresultaten HCFC GCMS Analyse

ECN Engineering & Services

Petten, 10 mei 2007

Notitie aan : Alex Vermeulen
Kopie aan : Pim van den Bulk Frits Bakker
Van : B.F. van Egmond
Betreft : Voortgang HCFC GCMS analyse

Samenvatting werkzaamheden:

De volgende onderdelen van het systeem zijn gewijzigd/ geoptimaliseerd:

- Sampling: Sonic nozzle werkt niet goed. De eisen die de nozzle aan drukval etc. stelt worden niet gehaald. Er wordt nu met een MFC gewerkt.
- Piekvorm van (vooral) de vroeg eluerende verbindingen was niet goed: teveel tailing. Opwarmen van de trap gaat nu in 1 keer naar 200°C (niet gepulseerd), waarna wordt gerelegeld op +/- 10°C. Parameters ti en td [off]. Dit geeft aanzienlijke verbetering in de piekvorm. Er is bij sommige verbindingen nog wel tailing te zien. M.i. heeft dat met het trapje te maken:
Het kan zijn dat er een klein beetje trap materiaal in een zone zit die niet goed verwarmd wordt tijdens desoberen.
Of een verbinding verdeeld zijn tussen 2 sorbenten (er zijn er 3), waardoor de desorptie afwijkend verloop. Dit zal bij een volgend trapje weer anders zijn.
- Het systeem bevat 3 6-ports valves, waarvan 1 voor evt. toevoegen van een interne standaard(E2). E.e.a. in het flowschema is veranderd zodat E2 nu wordt gebruikt om de sample flow tijdens niet bemonsteren te stoppen, zodat de cilinder niet onnodig leegloopt.
- Startpulsen voor de GC worden gegeven door een Labjack kastje via Switch\sw_lj.exe. De duurtesten zijn gedaan met 1 sample/h.

Pettenlucht 200 bar cilinder:

Verder is er op 24 april 2007 een cilinder op 200 bar gebracht door Pim met gedroogde omgevingslucht. Deze is in 2 series continu gemeten. Er is telkens 20 min bemonsterd bij een flow van ca. 54 ml/min. De GC analyse en monsternamen duren ca. 45 min waarna de GC weer moet afkoelen van 175 naar 32°C. Er is 1 sample/ h gemeten.

	Datum	Aantal analyse
1e serie (duurtest)	25 april t/m 4 mei	215
2e serie (duurtest)	4 mei t/m 8 mei	94

Het samplen gaat in principe goed; retentietijden veranderen niet, flow blijft constant.

De resultaten van de 2e serie staan in onderstaande tabel.

De concentraties in de cilinder zijn met een 1 punt calibratie berekend met St.AB uit Bristol. Dit zijn indicatieve getallen omdat de concentraties in St. AB en de Petten-lucht een factor 100-1000 uit elkaar liggen.

De RSD is bepaald door om-en-om sample-calibratie te nemen (methode Bristol) waarbij het sample en de calibratie allebei de pettenlucht was.

	Concentratie in St. AB (ppt)	Geschatte concentratie in Petten cilinder (ppt)	RSD n=65 4-mei t/m 7-mei (%)	S/N ratio Petten cilinder	Geschatte LOQ bij S/N=5 en 1 liter sample (ppt)
HFC-23	200	< LOD	-	-	-
HFC-125	190	1.3	4.3	30	0.2
HFC-143-a	180	< LOD	-	-	-
CFC-115	770	7.9	7.7	20	2.0
H1301	250	3.7	7.9	10	1.9
HFC-134a	1080	1.6	13.2	5	1.6
HFC-152a	190	0.1	48.5	3	0.2
HCFC-22	12540	9.6	10.8	15	3.2
CFC-12	49010	806.5	0.6	1000	4.0
HCFC-124	190	0.7	-	-	-
HCFC-142b	1250	< LOD	-	-	-
CH3Cl	49300	90.2	6.4	100	4.5
CFC-114	1490	32.1	0.8	200	0.8
H-1211	340	1.9	5.3	15	0.6
CH3Br	1100	76.9	12.5	10	38.4
HCFC-123	190	< LOD	-	-	-
CFC-11	22950	85.2	0.7	700	0.6
HCFC-141b	1160	1.1	52.6	3	1.8
CH2Cl2	3400	23.0	1.8	50	2.3
CHCl3	1730	15.3	1.9	50	1.5
TCE	190	6.0	2.4	50	0.6
Toluene	onbekend	onbekend	3.4	300	-

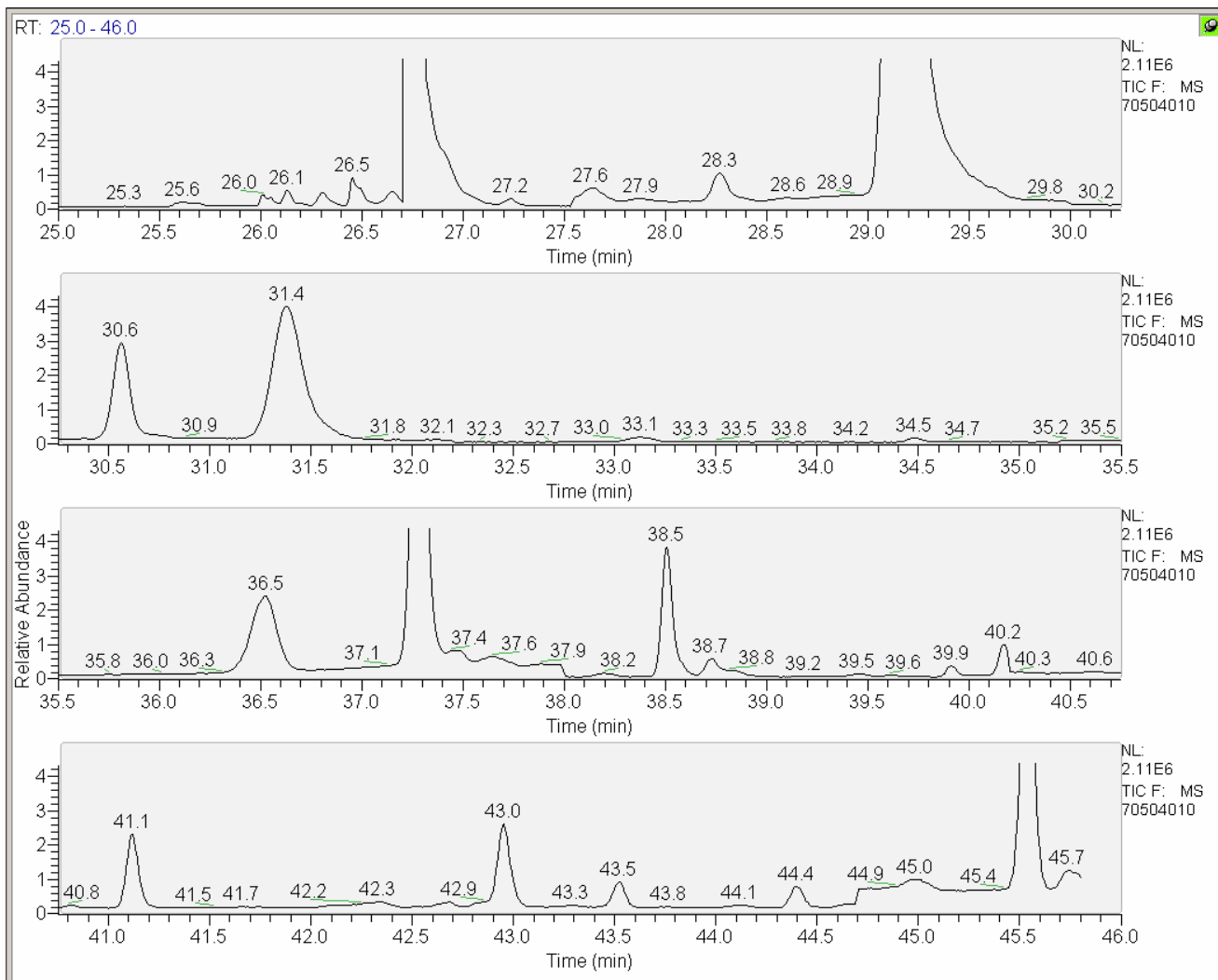
Conclusies:

Het systeem werkt stabiel. Na > 300 injecties (ca. 2 weken bij 1 sample/h) is er nog geen verandering te zien in karakteristiek van trapje.

Wel is waargenomen dat bij wisseling van het ion volume tussen de 2 series van de MS de gevoeligheid weer fors toenam. Dit is een standaard onderhoud, de frequentie hangt af van het soort analyse. Waarschijnlijk zal het 1x per week a 1x per 2 weken moeten.

Alleen de verbindingen met een S/N > 100 hebben een rsd < 1%. Dat gaat om 3 verbindingen in de Petten luchtcilinder:

CFC-12, CFC114 en CFC-11.



Figuur F.1 *Chromatogram GC-MS van een buitenluchtmonster in de duurttest. De analysetijd op de GC is hier 45 minuten*